KOLLOID-ZEITSCHRIFT

100. Band | Juli 1942 | Heft 1

Zum hundertsten Band der Kolloid-Zeitschrift.

In schwerer, aber unerhört großer Zeit beginnt die Kolloid-Zeitschrift ihren hundertsten Band. Gegründet im Jahre 1906 kann sie gleichzeitig auf ein 36jähriges Bestehen zurückblicken.

Wir haben heute keine Zeit zu Feiern oder gar zu Rückblicken. Nur eins kann eine wissenschaftliche Zeitschrift auch heute bei einer derartigen Gelegenheit tun: Sie kann auf experimentellem Wege feststellen, ob sie auch heute — unter den schweren Bedingungen des Krieges — immer noch das Vertrauen der Fachgenossen genießt, so wie dies in den Jahren des Friedens der Fall war.

Eine Umfrage zur Mitarbeit an einem geplanten Jubiläums-Heft 1 des Bandes 100 fand eine so überraschende Resonanz — die Schriftleitung erhielt mehr als 70 Zusagen —, daß aus dem ursprünglich vorgesehenen Jubiläums-Heft ein umfangreicher Jubiläums-Band wurde. Die große Zahl dieser Beiträge muß nunmehr statt in einem, in drei Heften erscheinen, um ihre Veröffentlichung nicht allzulange aufzuhalten. Im vorliegenden ersten Heft stehen insbesondere Beiträge solcher Autoren im Vordergrund, die schon in den ersten Bänden der Kolloid-Zeitschrift, also vor 30—35 Jahren, veröffentlichten. Wir haben in der Tat die Ehre und das Glück, eine ganze Anzahl von über 70jährigen Fachgenossen nochmals hören zu dürfen. In den folgenden Heften wird nicht weniger deutlich die jüngere Generation von Kolloidforschern, ferner die immer noch große Zahl unserer ausländischen Fachgenossen zu Worte kommen.

Schriftleitung und Verlag danken den Mitarbeitern der Kolloid-Zeitschrift für diesen ungewöhnlichen Beweis ihres Vertrauens in schwerster Zeit. Sie sehen in ihm eine Bestätigung dafür, daß die in den bisher erschienenen Bänden der Kolloid-Zeitschrift entwickelte Forschungsrichtung, der Gedanke der hier vertretenen Synthese naturwissenschaftlicher Arbeit, und auch die Form ihrer Organisation, den Fachgenossen auch heute noch richtig und fruchtbar erscheint.

Es ist keine Phrase, wenn schließlich die Kolloid-Zeitschrift verspricht, auch weiter alles ihr Mögliche zu tun, um das heilige Feuer der von ihr betreuten reinen wie angewandten Forschung, vielleicht gedämpft, aber unter allen Umständen lebendig zu erhalten bis in die kommende Zeit, in der es wieder ungestört und stärker als je zuvor erhellen und erwärmen darf.

Verlag:
Theodor Steinkopff

Schriftleitung:
Wolfgang Ostwald

Physikalisch-chemische Metastasen.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

(Zum 100. Bande der Kolloid-Zeitschrift.)

I. Vorfragen und Problemstellung.

1. Vor einer Reihe von Jahren hörte der Verfasser von einem unserer bekanntesten Physikochemiker bei einem Besuche ungefähr folgenden Ausspruch: „Ich habe die größte Hochachtung vor der Kolloidwissenschaft. Ja ich möchte in einer neuen Auflage meines Lehrbuches zum Schluß ein eigenes Kapitel über diesen Zweig der physikalischen Chemie schreiben, gleichsam als Krönung des Ganzen." Der Verfasser fragte freudig erstaunt: Warum als Krönung? — „Weil in diesen Dingen offenbar ein großes Stück der Zukunft der physikalischen Chemie steckt, und weil man ein Lehrbuch doch nicht schöner schließen kann als mit einem Ausblick auf die weiteren Entwicklungsmöglichkeiten der behandelten Wissenschaft." Auf die nächste Frage, warum er es denn nicht täte, erhielt der Verfasser etwa die folgende niemals vergessene Antwort: „Das Gebiet erscheint mir heute vom Standpunkt des Physikochemikers noch zu unklar. Ich will einmal absehen davon, daß in der heutigen Kolloidwissenschaft noch so viel qualitative Aussagen gemacht werden, während wir Physikochemiker uns ja eigentlich nur für quantitative Aussagen interessieren. Es bleibt dann immer noch die Frage offen, an welche Stelle innerhalb des Rahmens der physikalischen Chemie die Kolloidwissenschaft eigentlich hingehört. Die Kolloiderscheinungen werden heute meist noch auf ganz verschiedene Kapitel der bisherigen physikalischen Chemie verteilt, z. B. auf das Kapitel Grenzflächen oder auf das Kapitel Molekularkinetik usw. Man sieht noch nicht deutlich den richtigen Platz für die Kolloidwissenschaft innerhalb des Gebäudes der physikalischen Chemie, und diese noch unklare Frage macht die sonst so wünschenswerte ausführliche Berücksichtigung der Kolloidwissenschaft seitens der Physikochemiker schwierig."

2. Es ist zweifellos richtig, daß in den bekanntesten neueren Lehrbüchern der physikalischen Chemie die Kolloidwissenschaft nicht als ein selbständiges Wissensgebiet behandelt, sondern in der Regel auf ganz verschiedene Kapitel verteilt wird.

Wir finden etwa in Eucken's bekanntem Lehrbuch Brown'sche Bewegung und Sedimentationsgleichgewicht im Kapitel über „kondensierte Mischungen und Lösungen", im speziellen Abschnitt über „verdünnte Lösungen neutraler Stoffe" (S. 351ff.). Die Grenzflächenerscheinungen bilden einen Abschnitt im Kapitel „Zusammengesetzte Systeme (Mischungen und Lösungen), I. Gleichgewicht und thermische Zustandsgleichung" (S. 465ff.). Allerdings findet man die katalytischen Wirkungen fester Oberflächen auf Gasreaktionen wieder an anderer Stelle (Heterogene Systeme, S. 622ff.). Die elektrokinetischen Erscheinungen werden aber in dem späteren Kapitel „II. Dynamische (irreversible) Vorgänge" behandelt (S. 560ff.). Gleichzeitig wird an dieser Stelle auch die Koagulation lyophober bzw. elektrisch geladener Teilchen besprochen.

In der neuesten Auflage (1941) des ebenfalls wohlbekannten Lehrbuches von Eggert-Hock findet sich der Abschnitt „Die Kolloide" (S. 344) im Kapitel „Die Zweistoffsysteme", der seinerseits dem größeren Abschnitt „Die Aggregationen" untersteht. Dieser große Abschnitt ist wiederum ein Teil der „Lehre von den Stoffen". Das Kapitel „Phasengrenzflächen" wird im Anschluß an dasjenige über „Mehrstoffsysteme und das Phasengesetz" behandelt (S. 361). Allerdings finden sich nun wieder die „elektrischen Erscheinungen bei kolloiden Dispersionen und an den Phasengrenzflächen" in dem Abschnitt „Elektrochemie" (S. 559), die heterogene Katalyse im Abschnitt „Chemische Kinetik" (S. 613).

In dem „Kurzen Lehrbuch der physikalischen Chemie" von H. Ulich (1941) findet man ca. 2 Seiten über Kolloide im Kapitel über „Mischphasen", worauf ebenfalls, wie bei Eggert-Hock etwas über „Grenzflächen" (ca. 4 Seiten) angeschlossen wird. Die ausführlichere Besprechung der Adsorption erfolgt allerdings wieder an zwei anderen Stellen, nämlich im Kapitel „Lösungsgleichgewichte" und dann nochmals im Kapitel „Reaktionsverlauf in heterogenen Systemen". Auch hier werden die elektrischen Erscheinungen an kolloiden Teilchen wieder getrennt von der allgemeinen Schilderung des kolloiden Zustandes und, wie bei Eggert-Hock, im Kapitel „Elektrochemie" behandelt.

Geht man auf ältere Lehrbücher der physikalischen Chemie zurück, so erlebt man eine gewisse Überraschung. Man findet z. B. bereits in der 7. Auflage des Nernst'schen Lehrbuches vom Jahre 1913 ein 12 Seiten langes besonderes Kapitel (Kap. XIII) mit dem Titel „der kolloide

Zustand". Geht man noch weiter zurück, so kann man feststellen, daß Wi. Ostwald der erste war, welcher die Kolloidwissenschaft im Rahmen eines Lehrbuches der physikalischen Chemie einer selbständigen Behandlung würdig erachtete. Schon 1909 (also 4 Jahre vor Nernst) wird in der 4. Auflage des „Grundriß der allgemeinen Chemie" die Kolloidwissenschaft in einem eigenen Kapitel behandelt, freilich unter dem nicht glücklichen, weil bereits vergebenen Titel „Mikrochemie". In der fünften Auflage vom Jahre 1916 erscheint dieses Kapitel erweitert und unter der zweckmäßigeren Überschrift „Der kolloide Zustand". Am bemerkenswertesten ist aber vielleicht folgende Tatsache: Das Gesamtgebiet im „Grundriß" ist eingeteilt in 7 „Bücher", nämlich in „Die Stoffe, Stöchiometrie, Chemische Thermodynamik, Elektrochemie, Der kolloide Zustand, Photochemie, Chemische Verwandtschaft". In erheblichem Unterschied zu der Behandlung der Kolloidwissenschaft in den neueren Lehrbüchern der physikalischen Chemie wird also in diesem vor mehr als 25 Jahren erschienenen Buche die Kolloidwissenschaft nicht nur nicht als ein buntes Gemisch heterogener Dinge behandelt, das man lieber von vornherein zerteilt und dann „gelegentlich" berücksichtigt. Sondern in diesem älteren Lehrbuch wird die Lehre vom kolloiden Zustand hinsichtlich ihrer allgemeinen Bedeutung als eine von den 7 einander koordinierten Hauptgebieten angesehen, in welche das Gesamtgebiet der physikalischen Chemie damals aufgeteilt werden konnte[1]).

Das älteste der genannten klassischen Lehrbücher bringt also nicht nur am meisten Kolloidwissenschaft, sondern erteilt ihr auch den würdigsten Platz. Sollte die Bedeutung der Kolloidwissenschaft in dem Vierteljahrhundert seit Wi. Ostwald und Nernst kleiner geworden sein? Oder sollte sich die Kolloidwissenschaft inzwischen gar rückentwickelt haben?

3. Daß eine neue Wissenschaft sich ihren Platz unter den bereits bestehenden erkämpfen muß, ist so selbstverständlich, d. h. so naturgesetzmäßig, wie die andere Tatsache, daß ein Kücken die Eischale durchbrechen muß, um zu leben. Voranstehende Bemerkungen, welche sich mit der Behandlung der Kolloidwissenschaft in den neueren Lehrbüchern der physikalischen Chemie nicht einverstanden erklären, sind also durchaus nicht etwa als persönliche Kritik der genannten Lehrbuchautoren aufzufassen. Im Gegenteil ist z. B. das, was die neueren Lehrbücher über Kolloidwissenschaft bringen, an sich fast immer auch vom Standpunkt des Kolloidchemikers aus einwandfrei, und die noch zu Zsigmondy's Zeiten offenkundige prinzipielle Ablehnung der Kolloidwissenschaft seitens mancher Physikochemiker[2]) ist heute sicherlich nicht mehr vorhanden, wie ja auch der Anfang dieses Aufsatzes zeigt. Dem Verfasser ist es ferner bekannt, daß die intensive Entwicklung der Physik in den letzten 30 Jahren auch den Schwerpunkt der physikalischen Chemie stark nach dieser Seite hin verschoben hat, so daß das Gesamtgebiet sich ungeheuer, zumal in theoretischer Hinsicht, vergrößert hat, wobei der Verfasser allerdings nicht der Meinung ist, daß die von Nernst mehr zufällig als bewußt aufgestellte Gleichung: Physikalische Chemie = Theoretische Chemie, stimmt[3]). Die Entschuldigung „Platzmangel" ist also zunächst durchaus verständlich. Aber eine neue Wissenschaft wird den ihr zukommenden Platz unter den älteren, ebenfalls wachsenden Wissenschaften nicht erlangen, wenn sie ihre Ansprüche nicht selbst anmeldet und vertritt. Sie wird die ihr zukommende Berücksichtigung und Anerkennung aber vielleicht am leichtesten erhalten, wenn sie sich bemüht, den Vertretern der älteren Disziplinen selbst den Platz zu zeigen, auf den sie ihrer Meinung nach hingehört.

[1]) Vielleicht interessiert anläßlich dieses geschichtlichen Rückblicks auch, daß im Jahre 1902 W. Flemming mit der Arbeit „Über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloider Kieselsäure", im Jahre 1903 H. Freundlich mit der Arbeit „Über die Koagulation der kolloiden Lösungen", im selben Jahre 1903 P. von Schroeder mit der Arbeit „Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen der Gelatine" unter Wi. Ostwald promovierten, wobei alle drei Arbeiten auf seine unmittelbare Anregung hin entstanden. Desgleichen wurde unter Wi. Ostwald 1905 W.V. Metcalf mit der Arbeit: „Feste Peptonhäutchen auf einer Wasseroberfläche" promoviert und H. Freundlich 1907 mit der Arbeit: „Über die Adsorption von Lösungen" habilitiert. Daß der Gedanke, den theoretisch abgeleiteten Gibbs'schen Satz über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und „Zusammensetzung" der Oberflächenschicht mit den Erscheinungen der Adsorption zu verknüpfen, ebenfalls von Wi. Ostwald herrührt, ist wohl auch inzwischen vergessen worden. Das Wort „Adsorption" kommt in der bekannten Abhandlung von Gibbs überhaupt nicht vor, und den Physikochemikern waren um die Jahrhundertwende auch die Erscheinungen der Adsorption (aus Lösungen) unbekannt, wie vor allem uninteressant, im Gegensatz zu den Agrikulturchemikern und einigen Anorganikern wie J. M. van Bemmelen, der bekanntlich auch von agrikulturchemischen Untersuchungen aus auf die Adsorptionserscheinungen stieß.

[2]) Vgl. hierzu Kolloid-Z. 84, 258 (1938).

[3]) Nernst's „Theoretische Chemie" ist ursprünglich als theoretisches Einleitungskapitel zu O. Dammers vorwiegend experimentellem Handbuch der anorganischen Chemie gedacht und geschrieben worden (siehe Vorwort zur ersten Auflage).

Das soll auf den folgenden Seiten versucht werden.

4. Es ist nun möglich, daß einige Fachgenossen hier die Frage aufwerfen, ob ein solches Problem: Die Stellung einer neuen Wissenschaft gegenüber der älteren und die Frage ihres Einbaues in einen allgemeineren Rahmen — eigentlich wichtig genug ist, um es ausführlicher zu behandeln. Man hört zuweilen von Fachgenossen, die glänzende Experimentatoren oder auch hervorragende mathematische Theoretiker[4]) sind, daß sie derartige Fragen „uninteressant", „qualitativ", „vage" usw. fänden. Manche Fachgenossen meinen auch, derartige Fragen würden sich schon im Laufe der Zeit, also von selbst erledigen. Es komme überhaupt nicht sehr darauf an, ob die Ergebnisse der Kolloidwissenschaft nun im Rahmen der physikalischen Chemie eine zusammenfassende Darstellung finden, oder aber auf die schon stabilisierten älteren Kapitel verteilt werden. Wenn erst einmal die Kolloidwissenschaft so quantitativ geworden sei wie die anderen Zweige der physikalischen Chemie, dann würde sich ein „guter" Platz für sie schon von selbst finden.

Beginnen wir mit der Diskussion der letzten Bemerkung, die auf dem immer gelegentlich noch zu hörenden Vorwurf beruht, die Kolloidwissenschaft sei „noch nicht" so quantitativ wie die anderen Zweige der physikalischen Chemie. Daß man in der Kolloidwissenschaft auch so genau messen kann wie in irgendeinem anderen Gebiete der physikalischen Chemie, zeigen die Arbeiten etwa von Perrin und Svedberg. Der gelegentliche Vorwurf, daß nicht auf allen Gebieten der Kolloidwissenschaft gleichermaßen „exakt" gemessen wird, beruht aber auf der Nichtbeachtung im wesentlichen zweier Tatsachen:

Die eine Tatsache ist die, daß kolloidchemische Systeme regelmäßig viel mehr Variabeln haben als die Systeme der klassischen physikalischen Chemie. Die Viskosität z. B. einer klassischen Lösung ist bestimmt, wenn gelöster Stoff und Lösungsmittel gegeben sind, nur durch Konzentration, Temperatur und (sekundär) Druck. Die Viskosität einer kolloiden Lösung kann abhängen außerdem noch vom Schergefälle, von der Zeit, von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte, von der Teilchengröße, von der Ladung, von Art und Konzentration der vielfach zum kolloiden System gehörigen Elektrolyte usw. usw. In vielen Fällen kennen wir überhaupt noch nicht einmal die entscheidenden Variabeln; wir sind erst dabei, sie erst einmal qualitativ ausfindig zu machen. Es ist offenbar nicht die Schuld, sondern umgekehrt das besondere Verdienst der Kolloidchemiker, sich trotz dieser, dem klassischen Physikochemiker unbekannten und daher unsympathischen Schwierigkeiten an das Studium kolloider Systeme heranzuwagen, um schrittweise die Erscheinungen immer quantitativer zu erfassen. Es ist nicht methodische Laxheit, sondern vielmehr besonderer wissenschaftlicher Mut, welcher dem Kolloidchemiker immer wieder zuerkannt werden muß, wenn er trotz des gelegentlichen Spottes der nach ihrer Meinung „exakteren" Fachgenossen sich doch nicht scheut, auch „völlig undefinierte Ungleichgewichte" näher anzusehen, immer wieder zu versuchen, sie mit irgendeiner, selbstverständlich zuerst noch rohen Methodik auf ihre Reproduzierbarkeit zu prüfen, um sie nach und nach in ihrem Wesen herauszupräparieren und dann wirklich messen zu können. Gewiß will auch der Kolloidchemiker so quantitativ wie möglich arbeiten. Indessen sind seine Schwierigkeiten, dies zu erreichen, unvergleichlich größer als die seiner Fachgenossen auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie. In zahlreichen Fällen genügen die bisherigen physikalisch-chemischen Meßmethoden durchaus nicht. Er muß ganz neuartige Apparate selber konstruieren. Er muß nicht nur Temperatur und Konzentration, sondern auch noch alle möglichen anderen Variabeln konstant halten, auf die der klassische Physikochemiker nicht zu achten braucht. Für den Kolloidchemiker macht es etwas aus, und zwar etwas sehr Wesentliches, wenn er zwei Erlenmeyer mit KJ- und $AgNO_3$-Lösung vor sich stehen hat, und einmal die linke Lösung in die rechte, oder umgekehrt die rechte in die linke Lösung gießt. Im einen Falle erhält er ein positiv geladenes, im andern ein negativ geladenes Sol. Oft muß er wie ein Biologe oder Mediziner auch die geringfügigsten, dem klassischen Physikochemiker gleichgültig erscheinenden Vorsichtsbedingungen streng einhalten, um reproduzierbare Resultate zu erhalten, und oft muß er umfangreiche mühsame Voruntersuchungen anstellen, um überhaupt erst herauszufinden, welche bisher übersehenen Variabeln es eigentlich sind, die ihm die quantitative Messung so erschweren. In der Tat, Diamanten müssen erst gefunden werden, ehe man sie schleifen kann, und die Notwendigkeit des Diamantensuchens, des „prospecting", ist nicht nur eine kennzeichnende Eigenschaft junger Wissenschaften wie etwa der Kolloidwissen-

[4]) Es gibt nämlich nicht nur mathematische, sondern auch noch andere, nicht weniger hervorragende Theoretiker in den exakten Naturwissenschaften.

schaft, sondern zugleich einer ihrer intensivsten Reize und eine der schönsten Vergnügungen ihrer Jünger.

Zweitens wird gelegentlich die Tatsache vergessen, daß eine lebendige Wissenschaft (im Gegensatz zu einer erstarrten oder Zunftwissenschaft) keineswegs nur aus „Endresultaten" experimenteller und theoretischer Natur besteht, einem in den Naturwissenschaften nur mit Vorsicht zu gebrauchendem Begriff. Als Sinnbild einer Wissenschaft erscheint vielmehr der Orangenbaum, der gleichzeitig Blätter, Blüten und Früchte treibt und trägt. Jede, auch die exakteste Naturwissenschaft enthält, wenn man sie einigermaßen perspektivisch betrachtet, und zwar sowohl retrospektiv wie prospektiv, nebeneinander alle Entwicklungsstadien, die es in einer auf Erfahrung beruhenden Wissenschaft gibt, einschließlich auch der phänomenologischen und qualitativen, vom Standpunkt des Zunftgelehrten also embryonalen und daher unbeachtlichen Stadien. Es ist im strengeren Sinne des Wortes kurzsichtig, wenn man die Knospen verachtet und nur die reifen Früchte betrachtet. Es kann auch mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, daß der letzten Periode der physikalischen Chemie, deren Übergewicht in der Theorie lag, wieder eine andere folgen wird mit ihrem Schwerpunkt im Experimentellen, und damit auch mit automatisch besserer Berücksichtigung der verwickelteren physikalisch-chemischen Systeme, die sich noch nicht den bestehenden Theorien einfügen wollen. Der Verfasser wartet schon lange darauf, daß ein Fachgenosse einmal ein Lehrbuch der experimentellen physikalischen Chemie schreiben wird, das durchaus nicht im Gegensatz zu den heutigen Lehrbüchern stehen soll, wohl aber den ungeheuren Reichtum experimenteller Methoden wie Ergebnisse in den Vordergrund stellen wird, ein Reichtum, der nicht weniger zum Bestand der Wissenschaft gehört als die Theorie, und der bei den heutigen Zusammenfassungen im Hintergrund zu bleiben pflegt. Man liest z. B. in dem ausgezeichneten Buch von M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung (1939), daß sein Ziel die einheitliche „theoretische Behandlung" der betreffenden Erscheinungen und die wenigstens prinzipielle Einfügung auch dieser Prozesse in das Gebäude der kinetischen Theorie sei. „Dagegen kann eine Übersicht über die Unzahl der einschlägigen experimentellen Beobachtungen nicht gegeben werden. — — Doch erscheint eine Rückerinnerung an die älteren Erfahrungen, die zur Festlegung der gebräuchlichen Begriffe und zur Aufstellung oft erwähnter empirischer Regeln geführt haben, notwendig, weil sie bei der heutigen Generation größtenteils in Vergessenheit geraten sind. Von diesen umfangreichen Arbeiten der früheren Zeit — —, ist in die modernen Hand- und Lehrbücher fast nichts übergegangen — ein Zeugnis dafür, wie gering die Summe vieljähriger rein empirischer Forschung gewertet wird, der die Einfügung in das physikalisch-chemische Gesamtbild mangelt" (Vorwort). Daß diese „Wertung" eine falsche und wesentlich zeitbedingte ist, daß sie gefährlich auch für die Entwicklung der Theorie ist (die ohne engsten Anschluß an diese vielfältigen Erfahrungen sich leicht vorbei entwickeln kann), daß hier eine schwere Energievergeudung droht (da bei Unkenntnis der älteren Versuche längst Bekanntes experimentell wiederholt werden muß) — erscheint wenigstens dem Verfasser offenkundig. Auf der anderen Seite kennzeichnet der Schlußsatz von Volmer aber auch die heutige Lage der Kolloidwissenschaft in ausgezeichneter Klarheit und bringt aus dem Munde eines Physikochemikers selbst die Rechtfertigung für den Versuch, auch die Kolloidwissenschaft „in das physikalisch-chemische Gesamtbild einzufügen".

5. Vielleicht darf hier auf noch zwei weitere, nicht selten anzutreffende Mißverständnisse hingewiesen werden: Eine „Einfügung in das physikalisch-chemische Gesamtbild" besteht keineswegs immer und notwendigerweise in der Einreihung unter schon bekannte Gebiete, Theorien und Begriffe. Es ist auch eine grundsätzliche Erweiterung, nicht nur eine Vertiefung oder Ausfüllung des schon bekannten Gesamtbildes möglich. Und zweitens ist eine solche grundsätzliche Erweiterung nicht gebunden daran, daß das neue Gebiet schon den gleich hohen Entwicklungsstand besitzt wie die älteren „klassischen" Gebiete. Wie schon gesagt, gehören zum Gesamtbild einer lebendigen Wissenschaft alle Entwicklungsstadien einer naturwissenschaftlichen Disziplin, und je jünger ein Baum ist, um so mehr überwiegen naturgemäß Blätter und Blüten die Früchte.

Zu diesen zwei Punkten seien im Anschluß an schon früher einmal geäußerte Gedanken[5]) noch folgende Ausführungen gemacht:

Wir alle stimmen überein, daß die Wissenschaft der Kolloide heute einen neuen Zweig der physikalischen Chemie darstellt, ja vielleicht der Physik und Chemie selbst. Nur der Begriff „neu"

[5]) Siehe die Einführung zur englischen Ausgabe von A. von Buzágh, Colloid Systems (London 1937); vgl. auch Kolloid-Z. 83, 116 (1938).

wird von verschiedenen Forschern in verschiedenem Sinne aufgefaßt. Einige Fachgenossen sind der Meinung, daß die Wissenschaft der Kolloide im Grunde eigentlich nur eine neue Anwendung der alten klassischen Lehren darstellt. Aber andere von uns sind überzeugt, daß der neue Wein die alten gewiß ehrwürdigen Schläuche schon an verschiedenen Stellen gesprengt hat, und daß dieser neue Wein eigene und neue Gefäße braucht zur Gärung und Klärung, um künftig einen reinen unvermischten Jahrgang zu ergeben. Der Verfasser bittet, diesen letzteren Gesichtspunkt hier etwas entwickeln zu dürfen.

Die klassische physikalische Chemie von Gibbs, van't Hoff, Arrhenius, Wi. Ostwald, Nernst u. a. teilte die Welt ihrer Untersuchungsobjekte ein in Gleichgewichte und Nicht-Gleichgewichte und in homogene und heterogene Systeme. Diese Einteilung war so fruchtbar, daß sie mehrere Jahrzehnte hindurch die Grundlage der physikalischen Chemie bildete und sich zu einem „Totalitätsanspruch" entwickelte, wie wir heute sagen würden. Das heißt, daß die klassische physikalische Chemie sich überhaupt nicht für Gebilde interessierte, die nicht im Gleichgewicht und die nicht homogene oder heterogene Systeme waren. Wir älteren Kolloidchemiker erinnern uns, daß wir immer wieder bei Diskussionen über kolloidchemische Fragen von unseren physikalisch-chemischen Kollegen plötzlich die Frage hörten: „Ja, sind denn Ihre Systeme überhaupt im Gleichgewicht?" Wenn wir dann wahrheitsgemäß und (damals) beschämt und leise dies verneinten, so pflegten unsere Kollegen meist mit einem Achselzucken die weitere Diskussion als „unfruchtbar" abzubrechen. Nicht-Gleichgewichte und nicht über allen Zweifel einwandfrei homogene oder heterogene Systeme gehörten nicht zu den Objekten der klassischen physikalischen Chemie. Gleichsam als Berechtigungsschein zum Eintritt in die Hallen der klassischen physikalischen Chemie mußte damals der Nachweis erbracht werden, daß es sich bei den neu zur Diskussion gestellten Erscheinungen „mindestens" um Gleichgewichte handelt. Man lese hierzu etwa die Diskussionsbemerkungen zu den Versammlungen der Bunsen-Gesellschaft vor 30—40 Jahren, die, wie alle derartige Diskussionsbemerkungen, wahre historische Fundgruben zur Erfassung des damaligen „Gesamtbildes" der Wissenschaft sind.

Dadurch, daß kolloide Systeme nicht in den Rahmen der klassischen physikalischen Chemie paßten, hörten sie aber nicht auf zu existieren und hörten nicht auf, wichtig zu bleiben und wichtiger zu werden. Die Welt besteht wirklich nicht nur aus physikalisch-chemischen Gleichgewichten. Man kann zwar verstehen, daß die Wissenschaft sich zunächst die leichter verständlichen Erscheinungen heraussucht. Aber man stellt sich ihrem Fortschritt in den Weg, wenn man die anderen, schwerer verständlichen Erscheinungen auf die Dauer außerhalb der Wissenschaft stehen läßt. Daß insbesondere die meisten kolloiden Systeme nicht Gleichgewichte sind, lehrte uns schon Thomas Graham. Besonders die technische Kolloidchemie zeigt aber, daß z. B. dieser vom Standpunkt der klassischen physikalischen Chemie beklagenswerte Zustand des Ungleichgewichtes oft wesentlich ist für den technischen Wert kolloider und überhaupt disperser Systeme. Wenn ein Stück Brot sich dem Zustande seines physikalisch-chemischen Gleichgewichts nähert, wird es altbacken. Wenn ein Stück Stahl dies tut, spricht man davon, daß es „ermüdet". Wenn eine Emulsion sich zu einem wahren Gleichgewicht zurückfindet, das der klassischen Definition eines heterogenen Systems nach Gibbs entspricht, in einen Zustand nämlich übergeht, „in dem der Anteil der Energie und Entropie, der in den Grenzflächen sitzt, klein ist verglichen mit dem Anteil Energie und Entropie, der sich im Volum der beiden Phasen befindet" — dann ist diese Emulsion „gebrochen" und technisch als Emulsion nutzlos wie wissenschaftlich uninteressant geworden. Das Gleiche gilt für Gläser, die auskristallisieren usw. Die praktische, aber auch die wissenschaftliche Bedeutung solcher Ungleichgewichte, solcher Systeme, die weder homogen noch heterogen sind, kann nicht geleugnet werden. Was sollten die Kolloidchemiker tun, die sich für diese „ungesetzlichen Phänomene" interessierten, die ihre wissenschaftliche und technische Bedeutung erkannten, gleichzeitig aber feststellen mußten, daß ihre Systeme in wesentlichen Punkten aus dem Rahmen der bisherigen physikalischen Chemie herausfielen?

Jean Perrin sagt einmal mit schöner Klarheit, daß es keinen naturwissenschaftlichen Begriff gibt, der unbegrenzt gültig bliebe, wenn man sich mehr und mehr von den experimentellen Grundlagen entfernt, auf denen dieser Begriff ursprünglich aufgestellt wurde. Wir brauchen uns nur an die modernen Diskussionen über die begrenzte Gültigkeit der Kausalgesetze, aufgestellt für makroskopische Systeme, in der Atomphysik zu erinnern, oder auch an das kinetische Perpetuum mobile der Brown'schen Bewegung, um zu erkennen, wie wahr dieser Satz ist. Wenn einige von uns Kolloidchemikern daher versuchten, sich

von den klassischen Begriffen der physikalischen Chemie zu emanzipieren, so liegt diesem Unterfangen wissenschaftliche Notwendigkeit zugrunde, dagegen nicht Mangel an Ehrfurcht vor den klassischen Gesetzen. Wenn kolloide Systeme weder homogen noch heterogen im klassischen Sinne sind, gleichzeitig aber alle Übergänge zu diesen beiden Arten von Systemen zeigen, so brauchen wir offenbar einen neuen und allgemeineren Begriff als homogen und heterogen. Hieraus, aus dieser Zwangslage, entstand der Begriff der „dispersen Systeme“[6]), der die Stelle nahm der unscharfen, vorläufigen oder in sich widerspruchsvollen Begriffe, wie „Pseudo-Lösungen“, „mikroheterogene Systeme“ usw., Begriffe, die aus wissenschaftlicher Verlegenheit gebildet worden waren.

Und wenn nun manche kolloide Flüssigkeiten gelatinieren, spinnen, kleben, sich mit anderen Worten so „nicht Newtonisch“ wie nur denkbar verhalten, so abnorm, daß ein hervorragender Hydrodynamiker einmal ausrief, daß es solche Flüssigkeiten eigentlich gar nicht geben dürfte — dann ist die Gelegenheit da, daß sich der Kolloidforscher daran erinnert, daß auch ein Physikochemiker immer noch ein Naturforscher ist. Das heißt ein Forscher, der Naturerscheinungen aufklären will, ganz gleichgültig, ob sie in die augenblicklich herrschenden Theorien hineinpassen oder nicht. Ja der im Gegenteil diese fremdartigen Erscheinungen um so leidenschaftlicher verstehen will, je weniger sie zu den gewohnten Auffassungen passen. Als Naturforscher weiß er aber, daß objektives Beschreiben und Ordnen die ersten Stadien in der Entwicklung jedes neuen Zweiges sind. Die Entdeckung der elektrischen Energie, der Röntgenstrahlen und des Radiums begannen beschreibend, und auch für die allerneuesten Zweige der Naturforschung wird immer ein ontogenetisches Gesetz gelten, gemäß dem die beschreibenden und ordnenden Entwicklungsstadien einer neuen Wissenschaft zwar sicherlich abgekürzt, aber niemals übergangen werden können, ohne daß sie nicht zwangsläufig später nachgeholt werden müssen. Es ist aber einleuchtend, daß Beschreiben und Ordnen neuer Erscheinungsgebiete automatisch auch zu neuen Begriffen und Fachausdrücken führt.

In diesem Sinne versteht der Verfasser den Gedanken der Selbständigkeit der Kolloidwissenschaft. In keiner Weise soll mit diesem Begriff ein Gegensatz zu den klassischen Lehren ausgesprochen werden. So wenig rot einen Gegensatz darstellt zu blau oder gelb, so wenig stellen wir Kolloidchemiker unsere Gebilde in Gegensatz etwa zu homogenen und heterogenen Systemen oder in Gegensatz zu molekulardispersen Ionen oder zu kleinen kugelförmigen Kondensatoren. Wir würden uns nur freuen, wenn für das elektrische Verhalten von Teilchen jeder Größe ähnlich allgemeine Gesetze gefunden würden wie etwa für das kinetische Verhalten von Teilchen aller Größen, das Gesetz der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie, das gültig ist für Moleküle, Mizellen und Sterne. Solange solche allgemeinere Gesetze nicht gefunden sind, glauben wir gleichzeitig wissenschaftlich objektiver und vor allen Dingen wissenschaftlich fortschrittlicher zu verfahren, wenn wir die Erscheinungen des dispersen und difformen Zustandes möglichst ungefärbt von rechts und links beschreiben.

6. Nicht nur das Pendelspiel zwischen Experiment und Theorie ist kennzeichnend für das Wachsen einer neuen naturwissenschaftlichen Disziplin. Genau so pulsiert es in einer wachsenden Wissenschaft auch zwischen induktiven und deduktiven Theorien und Experimenten. Durch die gewaltigen Vorstöße der theoretischen Physik ist die deduktive Theorie auf allen Gebieten der exakten Naturforschung in den Vordergrund getreten. Die theoretischen Erkenntnisse von Atomphysik, Quantenlehre, Wellenmechanik usw. erscheinen so außerordentlich allgemein, daß zwangsläufig der Gedanke in der Mehrzahl der Köpfe auftaucht, daß in diesen Disziplinen wegen ihrer Allgemeinheit „doch eigentlich alles andere drin“ sein müsse. Wir werden auf das Irrtümliche dieser Meinung w. u. Abschn. 12 noch zu sprechen kommen. Entsprechend dieser Anschauung stehen aber alle „Ableitungen“ irgendwelcher Gesetzmäßigkeiten heute unvergleichlich höher im Kurs als alle „nur empirischen Gesetzmäßigkeiten“. Versuche werden besonders gern zu dem Zwecke angestellt, eine Theorie zu beweisen oder zu widerlegen, nachdem ihr Ergebnis möglichst deduktiv vorausgesagt wird.

Ein selbst erlebtes Beispiel für die Überschätzung deduktiver Forschung ist folgendes: Vor 20 Jahren kam ein jüngerer ausländischer Fachgenosse zum Verfasser mit dem naiven, aber sympathischen Wunsch: „er möchte über ein Thema arbeiten, über das noch niemand gearbeitet hätte“. Der Verfasser schlug diesem eifrigen Forscher vor, doch einmal die DK kolloider Lösungen zu messen, über die damals wirklich noch kaum etwas bekannt war, und gleichzeitig den Einfluß der DK des Dispersionsmittels auf

[6]) Vgl. über die geschichtliche Entwicklung dieser Frage Kolloid-Z. 84, 248 (1938).

die Stabilität hydrophober Sole im Auge zu behalten, ein Einfluß, auf den der Verfasser schon 1909 hingewiesen hatte. Im Verlaufe dieser systematischen, und daher zunächst etwas „langweilig" erscheinenden experimentellen Arbeit erhielt dieser Mitarbeiter ein ungewöhnliches Resultat; er machte in der Tat eine kleine Entdeckung, die keiner von uns vorausgesehen hatte. Als dieser junge Fachgenosse seine Entdeckung einem typischen Vertreter der deduktiven Naturforschung der letzten 30 Jahre in Deutschland erzählte, ermahnte ihn dieser dringend, den Befund nur in der Form einer experimentellen Konsequenz „irgendeiner Theorie" zu publizieren. Ohne eine solche Theorie, sei es auch nur eine vorläufige, später zu ändernde Theorie, würde die Publikation sehr wenig Eindruck hervorrufen. Der betreffende Schüler kam zurück mit der verlegenen Frage, wie er das nur machen könnte. Er hätte die Erscheinung ja ohne jede Theorie gefunden, und er wüßte mit dem besten Willen auch jetzt noch keine Theorie, aus der er sie „ableiten" könne. Nebenbei ist die Theorie dieses Effektes (enorme Werte der DK bei gealterten V_2O_5-Solen) auch heute noch nicht ganz befriedigend.

Oder um ein zweites Beipsiel zu geben: Welch ungewöhnlicher Grad von naturwissenschaftlicher — seien wir höflich: Bescheidenheit gehört doch dazu, allein die Frage zu stellen, „ob die Physik axiomatisch dargestellt werden könne?" Axiomatisch dargestellt heißt ausschließlich deduktiv abgeleitet aus den gegenwärtig allgemeinsten Erkenntnissen. Beurteilt man die Zukunft der wissenschaftlichen Forschung (einschließlich der Erforschung unserer Denkformen und Denkmöglichkeiten) so pessimistisch, daß sie uns auch nicht ein einziges neues Axiom mehr liefern wird? Oder meint man umgekehrt, daß unsere bisher gefundenen Axiome ausreichen, um auch den unvorstellbaren Reichtum der künftigen experimentellen und induktiven Physik mit ihnen deduktiv erfassen zu können? Aber auch bei Beschränkung der Betrachtung auf einen fixierten Entwicklungszustand der Physik: Glaubt ein Fachgenosse wirklich, daß bei axiomatischer Darstellung einer Naturwissenschaft zu einer gegebenen Zeit Alles an schon vorhandenen experimentellen Tatsachen erfaßt und deduktiv abgeleitet werden könnte, so daß wirklich keinerlei „expériments honteux", d. h. keinerlei für die Theorie „unpassende" Versuche übrig bleiben? Nur auf dem Boden einer erheblichen Überschätzung der deduktiven Theorie kann eine solche Frage entstehen und, wenigstens von einem Naturwissenschaftler, gestellt werden.

Auch hier kann man, wenn man sich z. B. für die Geschichte der physikalischen Chemie interessiert, zu einer etwas anderen, richtigeren Einschätzung von induktiver und deduktiver Forschung gelangen. Zunächst besteht natürlich keine Frage, daß es prachtvolle deduktive Entdeckungen gibt. Eines der schönsten Beispiele ist wohl die deduktive Entdeckung M. v. Laue's über die Interferenz der Röntgenstrahlen in Kristallen. Eine andere schöne Entdeckung von dieser deduktiven Art war die Isolierung von Ortho- und Para-Wasserstoff durch K. F. Bonhoeffer. Es wird aber den jüngeren Fachgenossen in den letzten Jahrzehnten oft verschwiegen, wie erstaunlich groß auch der Anteil induktiv gefundener Gesetze, die also experimentelle Daten nur zusammenfassen, und induktiver Entdeckungen, die Ergebnisse sogenannter „einfacher Fragen an die Natur", in der Entwicklung auch der physikalischen Chemie ist. Nicht nur Radium und Röntgenstrahlen sind ohne jede Theorie, ja man möchte sagen: durch fast primitive experimentelle Induktion gefunden worden. Sondern auch die Entdeckungen und Gesetze von Boyle, Gay Lussac, Dulong-Petit, R. Brown, J. R. Mayer, Trouton, Hagen-Poiseuille, L. Meyer-Mendeleeff-Moseley, Bunsen-Kirchhoff, Mitscherlich, Raoult-Pfeffer-van't Hoff, Hittorf-Kohlrausch-Arrhenius-Nernst usw. sind keineswegs deduktiv, sondern z. T. vorbildlich induktiv gefunden, und erst später mit anderen Ergebnissen verknüpft, verallgemeinert und somit „theoretisch begründet" worden.

Auch gibt es neben deduktiver mathematischer Behandlung physikalisch-chemischer Erscheinungen — die also in der Anwendung anderer schon mathematisch formulierter Gesetze auf neue Erscheinungen besteht — eine nicht minder fruchtbare induktive mathematische Behandlung, was ebenfalls oft übersehen oder geringgeschätzt wird. Um ein neueres Beispiel anzuführen, sei an die Geschichte der Entdeckung des Wirkungsquantums $h\nu$ erinnert, wie sie von M. Planck selbst[7]) berichtet wird: Die Erkenntnis, daß Strahlungsenergie in konstanten kleinen Beträgen auftritt, ist nicht etwa das Resultat einer vorher konzipierten Hypothese, die nachträglich in deduktiver Weise verifiziert wurde. Der Ausgangspunkt war vielmehr die rein induktiv gefundene zweigliedrige Strahlungsformel von Planck, mit deren Hilfe die Abweichungen vom Wien'schen Gesetz rechnerisch erfaßt werden

[7]) M. Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis (Leipzig 1933), 68ff.

konnten, eine Formel, der Planck selbst, dies allerdings hinterher, nur „die Bedeutung einer glücklich erratenen Interpolationsformel — von einem recht beschränkten Wert" zuschreibt[8]). Die dann erfolgende deduktive theoretische Ausdeutung dieser induktiv gewonnenen Strahlungsgleichung ergab das bekannte Resultat. Und wenn auch Planck selbst sagt, daß früher oder später das Energiequant auch auf anderen Wegen entdeckt worden wäre, und wenn man in Lehrbüchern liest, daß der Weg über die Strahlungsformel „ein Umweg" gewesen wäre, so bleibt doch die geschichtliche Tatsache bestehen, daß Grundlage und Ausgangspunkt seiner erfolgten Entdeckung die Planck'sche „empirische" Strahlungsformel war. Ist die Entdeckung solcher Grundlagen, Ausgangspunkte und „Umwege" wirklich wissenschaftliche Forschung zweiten Ranges?

Auch die meisten bisherigen Regeln und Gesetzmäßigkeiten der Kolloidwissenschaft sind induktiv gefunden worden, also z. B. die Regel von Schulze-Hardy, die Hofmeister'schen Ionenreihen, die v. Weimarn'sche Regel, die Farbe-Dispersitätsgrad-Regeln, die Bodenkörperregel, die zahlreichen rechnerischen viskosimetrischen Funktionen realer Sole, die allgemeinere Solvatationsgleichung, die Beziehungen zwischen dielektrischen Größen und Eigenschaften von Organosolen, die Svedberg'sche Multipla-Regel usw. Aber auch die Proportionalität der Bewegungsgröße der Brown'schen Bewegung mit der absoluten Temperatur wurde z. B. vor der Theorie von Smoluchowski und Einstein von M. Seddig induktiv gefunden, und auch die umgekehrte Proportionalität mit r und η fand Svedberg unmittelbar vor dem Erscheinen der beiden theoretischen Arbeiten. Es gibt in den Naturwissenschaften abweichend von der Meinung mancher Fachgenossen überhaupt keine sichereren und genaueren Gesetze als die empirischen. Es ist nicht nur eine geschichtliche — sagen wir: Ungenauigkeit, wenn bei der Schilderung dieser Gesetze ihr induktiver Ursprung — gleichsam als etwas Genierliches — verschwiegen, vielmehr die später erfolgte theoretische Deutung und Verallgemeinerung zuerst entwickelt wird, so daß das Gesetz dann gar noch als vermeintliche Frucht oder „notwendige Folge" der sekundär entstandenen Theorie erscheint. Es ist dies Verfahren auch didaktisch bedenklich, ja in gewissem Sinne forschungshemmend. Der junge Fachgenosse erfährt nicht nur nicht, wie solche Fortschritte entstanden sind, sondern er wird hier falsch unterrichtet.

[8]) Loc. cit., S. 73.

Die Notwendigkeit und die geschichtlich so oft gezeigte Fruchtbarkeit auch induktiver Forschung wird ihm vorenthalten. Es wird die irrige Auffassung in ihm entwickelt, erst käme die Theorie, dann die Erfahrung, und nur auf dem Boden der Theorie und auf dem Wege der Deduktion wüchsen wirklich wichtige physikalisch-chemische Entdeckungen.

Verwandt mit induktiven Gesetzmäßigkeiten und Theorien sind induktiv abgeleitete Begriffe und Bezeichnungen. Wer sich nur für bereits gut abgesteckte, gegen anstrengende Neuheiten gesicherte wissenschaftliche Bezirke interessiert, wird natürlich nur Geringschätzung für die Notwendigkeit neuer Begriffe und ihre sachgemäße Formulierung aufbringen. Er wird vor allen Dingen die oft erhebliche gedankliche Arbeit, die hinter dieser Begriffsbildung steht, übersehen, und diese Dinge als „nur nomenklatorische" Fragen belächeln. Auch hier kann man sagen, daß wohlerzogene Leute dann zu lächeln pflegen, wenn sie eine Sache nicht ganz verstehen. Nehmen wir einige Beispiele: Welcher Fachgenosse wüßte nicht von der außerordentlichen Bedeutung des Begriffes „Isomerie" und der dazu gehörigen Unterbegriffe: Metamerie und Polymerie. Vielleicht ist es nicht so allgemein bekannt, daß wir J. Berzelius diese Begriffe (und Namen) verdanken. Noch weniger bekannt ist vermutlich die Tatsache, daß die zusammenfassende „Schau" von eigentlich nur drei Stoffpaaren — des berühmten Paares Knallsäure-Cyanursäure von Liebig und Wöhler, des ölbildenden Gases (Äthylen) Faraday's und seines Dimeren und des von Berzelius selbst untersuchten Paares Weinsäure/Traubensäure — in kühner wie vorbildlich induktiver Weise zur Aufstellung dieser noch heute fundamentalen und fruchtbaren Begriffe führte[9]), genau nach dem so schön formulierten Rezept von Schopenhauer: „— anschauen, die Dinge selbst zu uns reden lassen, dann aber dies alles im Begriff absetzen und niederlegen, um es sicher zu besitzen; das gibt neue Erkenntnisse"[10]). Oder wer könnte sich der Bedeutung entziehen, welche die durch die Zeichen p_H oder μ kurz dargestellten Begriffe in der Geschichte der physikalischen Chemie gehabt haben und noch haben? Oder, um ein neuestes Beispiel zu geben, der ebenfalls induktiv entstandene Begriff der „Kettenreaktion"? Wie

[9]) Vgl. den geschichtlichen Hergang bei Wi. Ostwald, Der Werdegang einer Wissenschaft, 2. Auflage (Leipzig 1908), 122ff.

[10]) Schopenhauer, Ergänzungen zur „Welt als Wille und Vorstellung", Kapitel 7.

oft gelangen lange unbeachtete, vereinzelte und daher anscheinend nebensächliche Tatsachen erst durch ihre Zusammenfassung zu Begriffen und durch ihre entsprechende Benennung zu wissenschaftlicher Bedeutung, werden dadurch aus der „undefinierbaren Masse" der phänomenologischen Mannigfaltigkeit herauskristallisiert, damit in den Blickpunkt der Forschung gerückt, dienen sofort selbst als Kristallisationszentren für weitere Ergebnisse, können eingereiht werden in das Gesamtbild der Forschung, ermöglichen die kurze Kennzeichnung wichtiger Gruppen von Eigenschaften usw. Auch in der Kolloidwissenschaft finden wir genug Beispiele dieser Art, etwa um ein einfaches Beispiel zu wählen, den Begriff der Thixotropie von Peterfi-Freundlich. Daß auch vermeintlich induktive, in Wirklichkeit aber schon experimentell bedenkliche Begriffe dieser Art zeitweilig eine große Rolle zu spielen vermögen (auf Grund nämlich wieder der Hoffnung, auf diese Weise „dies alles sicher zu besitzen"), zeigt in der heutigen Kolloidchemie etwa der Begriff des „viskosimetrischen Polymerisationsgrades".

Die Rolle solcher induktiver Begriffe, Gesetzmäßigkeiten und Theorien ist naturgemäß größer in jungen Wissenschaften als in alten. Sie ist daher auch in der Kolloidwissenschaft besonders groß. Aber jede Wissenschaft, auch die physikalische Chemie, sollte sich eigentlich doch nur darüber freuen, wenn an ihrem Stamm auch jugendliche, zumal so kräftige Zweige treiben. Es ist ein ganz unberechtigter Pessimismus zu glauben, daß Entdeckungen wie Radium und Röntgenstrahlen, die denkbar „knospenhaft" entstanden, oder fruchtbare induktive Begriffsbildungen wie Isomerie oder elektrolytische Dissoziation, heute nicht mehr möglich seien. Und wenn gelegentlich die Meinung vertreten wird, daß in den letzten Jahrzehnten mehr Entdeckungen auf deduktivem als auf induktivem Wege gemacht worden seien, so kann man darauf antworten, daß dies nicht anders zu erwarten ist, nachdem die andere, in früheren Zeiten mindestens ebenso fruchtbare Forschungsweise in der gleichen Zeit „aus der Mode" war.

7. Der letzte Grund, der angeführt werden soll dafür, daß allmählich Klarheit über den Platz der Kolloidwissenschaft im Rahmen des physikalisch-chemischen Gesamtbildes gewonnen werden möchte, ist aber der folgende: Die Kolloidforschung glaubt das Recht zu haben, ihren offiziellen und selbstständigen Platz im physikalisch-chemischen Gesamtbild fordern zu dürfen, auf Grund nämlich der Tatsache, daß sie inzwischen ein viel zu umfangreiches und viel zu wichtiges Gebiet der reinen wie der angewandten physikalischen Chemie geworden ist, als daß sie im Gesamtbild der physikalischen Chemie weggelassen oder willkürlich aufgeteilt und in anderen Gebieten versteckt werden dürfte. Beides entspricht nicht mehr dem Stande unserer heutigen wissenschaftlichen Erkenntnis. Die Kolloidwissenschaft und die mit ihr zusammenhängenden Wissenschaften: Grenzschicht-, Film- und Fadenforschung haben das physikalisch-chemische Gesamtbild in wesentlicher und grundsätzlicher Hinsicht erweitert. Einem physikalisch-chemischen Gesamtbild ohne die Grunderkenntnisse dieser neuen Kapitel fehlen wesentliche und für die neuere Entwicklung dieser Wissenschaft charakteristische Teile.

Es soll im folgenden versucht werden, die Brücken zwischen diesen neuen Wissenschaften und den klassischen Einzelgebieten der physikalischen Chemie aufzuzeigen, ein Versuch, den der Verfasser zwar schon wiederholt unternommen hat, der aber vielleicht in neuer, allgemeinerer und zusammenfassender Form wirksamer sein könnte als die bisherigen Versuche. Als keineswegs unerwartetes Ergebnis einer solchen Untersuchung wird sich zeigen, daß auch noch auf anderen Gebieten analog geartete physikalisch-chemische Wissenschaftszweige zu wachsen beginnen von ganz ähnlich allgemeinerer Perspektive wie die der Kolloidwissenschaft und vielleicht auch in der Zukunft von ähnlich allgemeiner Bedeutung.

II. Phasen, Stasen und Metastasen.

8. Man findet in der Literatur die Begriffe: Körper, Phase und Zustand meist unterschiedslos verwendet, obschon sie verschiedenen Inhalt haben. Ein in jedem Sinne fester Körper, z. B. ein Quarz-Kristall, ist nicht notwendigerweise eine feste Phase, sondern nur dann, wenn wir ihn als Bestandteil eines Gleichgewichtssystems betrachten. Zwei Kristalle derselben Zusammensetzung und kristallographischen Form sind zwar zwei verschiedene feste Körper, aber nicht zwei feste Phasen.

Eine Phase ist aber von vornherein auch nicht gleichbedeutend mit einem physikalisch-chemischen Zustand, obschon diese in den letzten 50 Jahren stillschweigend erfolgte Gleichsetzung ganz gebräuchlich in der physikalisch-chemischen Literatur geworden ist. Desgleichen sind nicht alle physikalisch-chemischen Zustandsänderungen Phasenänderungen. Eine Phase ist definitionsgemäß zunächst einmal ein Volum

mit geringer spezifischer Oberfläche[11]). Ein fester Körper in feiner, z. B. kolloider Zerteilung oder auch im Filmzustand ist daher definitionsgemäß keine Phase. Die Worte „disperse Phase" (statt „disperser Anteil") und „Filmphase" sind definitionsgemäß contradictiones in adjecto. Weiterhin wurden von Gibbs unter dem Namen Phase solche Anteile (Volumina) räumlicher Kombinationen von Volumina verschiedenen Aggregatzustandes, verschiedener chemischer Zusammensetzung, verschiedener Kristallform usw. bezeichnet, die erstens „in sich homogen, aber von den anderen Anteilen (Volumina) sprungweise verschieden sind", und zweitens sich untereinander im reversiblen oder thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies sind zwei sehr wichtige und oft unbeachtete spezielle Eigentümlichkeiten des Phasenbegriffes. Dabei ist eine Phase nicht nur in bezug auf zahlreiche [obschon keineswegs alle[12])] Eigenschaften sprungweise verschieden von ihrer Nachbarphase, sondern sie entsteht und vergeht ebenfalls sprungweise [mindestens im Regelfall[13])] bei ausgezeichneten Punkten (Schmelzpunkt, Gefrierpunkt, Sättigungspunkt usw.)[14]). Kennzeichnend für die Rolle auch dieser diskontinuierlichen Genese für den Phasenbegriff im Sinne der klassischen physikalischen Chemie sind etwa die Sätze von G. Tammann: „Darüber, ob ein Stoff sich in festem oder flüssigem Zustande befindet, kann man nur entscheiden, wenn man den Weg kennt, auf dem derselbe in den zu beurteilenden Zustand gelangt ist (!). Ist auf diesem Wege längs einer Isotherme oder Isobare eine diskontinuierliche Änderung eingetreten, so hat eine Zustandsänderung (= Phasenänderung, Wo. O.) stattgefunden, die Flüssigkeit ist erstarrt oder der feste Stoff geschmolzen"[15]). Die klassische physikalische Chemie verlangte also zur Kennzeichnung einer Phase nicht nur ihre eigenen Eigenschaften, ihre Beziehungen zu den Nachbarphasen, sondern sogar noch den Nachweis einer rein diskontinuierlichen „Abstammung". Feste, flüssige, gasförmige Körper, die nicht diskontinuierlich entstanden sind, und deren Eigenschaften sich nicht diskontinuierlich bei ausgezeichneten Werten der Parameter ändern, sind nach dieser klassischen Auffassung keine Phasen.

Das sind ziemlich viel Bestimmungsstücke für einen physikalisch-chemischen Zustand, fernerhin aber Bestimmungsstücke, die in den üblichen Definitionen z. B. der Aggregatzustände, wie sie etwa der Physiker geben würde, ganz und gar nicht enthalten sind. Spricht man also von Aggregatzuständen, so meint der klassische Physikochemiker, der diese Zustände mit den entsprechenden Phasen identifiziert, etwas anderes als der Physiker, der z. B. den Abstammungsnachweis der diskontinuierlichen Genese gewiß nicht verlangt. Wenn man also schon Phasen = Zustände setzt, wie dies heute in der physikalischen Chemie allgemein üblich ist, so sollte man nicht vergessen, daß es sich hier um ungewöhnlich spezielle Zustände handelt, und daß zwar jede „feste Phase" in diesem Sinne auch einen „festen Zustand" bedeutet, daß aber nicht umgekehrt jeder „feste Zustand" eine „feste Phase" ist. Der Begriff der Phase ist im Gegensatz zur allgemeinen Meinung keineswegs ein besonders allgemeiner, sondern umgekehrt ein sehr beschränkter, um nicht zu sagen: exklusiver Begriff. Wir kommen auf diese grundsätzliche Verschiedenheit von Zustand und Phase nochmals ausführlicher zu sprechen bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen „festem" und „kristallisiertem" Zustand; s. w. u. Abschn. 28 und folgende.

Gleichartige Erwägungen gelten auch für die Begriffe „Zustandsänderungen" und „Phasenänderungen", wobei der erstere Begriff der Oberbegriff des letzteren ist. Gelatinierung und Quellung, Koagulation und Peptisation sind beispielsweise Zustands-, aber nicht Phasen-Änderungen. Dasselbe gilt für den Übergang eines dreidimensionalen Öltropfens in einen zweidimensionalen Film bei der Ausbreitung auf Wasser, aber nicht weniger für die kontinuierliche Änderung der Gitterkonstanten eines homogenen Kristalls bei Temperaturerhöhung oder bei einem z. B. metallischen Mischkristall bei Änderung der Zusammensetzung. Alle diese Vorgänge sind „Zustands"-, aber nicht „Phasen"-Änderungen.

Daß wir es in der heutigen physikalischen Chemie wirklich mit einer Inflation des Phasenbegriffes zu tun haben, sei nur an einem einzigen Gebiet, dem der chemischen Physik der Metalle, demonstriert. In der ausgezeichneten Darstellung z. B. von U. Dehlinger in Masings Handbuch der Metallphysik (I, Leipzig

[11]) Siehe hierzu Wo. Ostwald, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 99 (1931).

[12]) Bekanntlich sind nicht alle Eigenschaften bei zwei koexistenten Phasen notwendig sprungweise verschieden; z. B. nicht immer Dichte oder Lichtbrechung.

[13]) Auch bei Phasen-Änderungen variieren z. B. das chemische Potential, oder auch die wichtige experimentelle Größe des Dampfdruckes nach Tamann (Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1924, S. 24) „nie" diskontinuierlich.

[14]) Über die stetigen Phasenänderungen bei „kritischen" Punkten vgl. weiter unten Abschnitt 23.

[15]) G. Tammann, Wiedemanns Ann. **62**, 284 (1897); Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte (Braunschweig 1924), S. 4ff.

1935, S. 1—180) finden wir die Begriffe: „binäre Phase" (S. 37), „intermediäre Phase" (S. 91), „Überstrukturphasen" (S. 92), „homogene und inhomogene Phase" (S. 112ff.), „Verbindungsphase" (S. 113), ja an anderer Stelle sogar noch den Begriff „diskrete Phase"[16]). Eine „diskrete Phase" ist für jeden, der die Einsetzungsworte von W. Gibbs kennt, ein Gedankenscherz wie etwa der Begriff „heißer Schnee". Gegenüber dem Satze U. Dehlinger's, daß für seine thermodynamische Behandlung der Entmischungsvorgänge in Metallen „die Existenz diskreter Phasen und die Anwendbarkeit der Phasenregel vorausgesetzt wird", scheint es nicht überflüssig, wieder einmal einige Sätze von Gibbs zu zitieren, die der Verf. schon im Jahre 1914 gerade in bezug auf metallische Dispersoide hervorgehoben[17]) und seitdem immer wieder zitiert hat: „Wir gingen in der Tat von der Voraussetzung aus, daß wir den Teil der Energie und Entropie vernachlässigen können, welcher von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrührt. Nun ist in vielen Fällen und zu manchen Zwecken, wie im allgemeinen, wenn die Massen groß sind, eine derartige Voraussetzung völlig gerechtfertigt; in dem Falle aber solcher Massen, welche in oder zwischen Stoffen von ababweichender Natur oder Zustand gebildet werden[18]), und welche im ersten Augenblick ihrer Bildung unendlich klein sein müssen, ist eine solche Annahme ganz unzulässig, da die Oberflächen im Verhältnis zu den Massen als unendlich groß angesehen werden müssen"[19]). Die Voraussetzung Dehlingers ist also genau das Gegenteil derjenigen Voraussetzung von Gibbs, die letzterer dem Phasenbegriff unterlegt hat. Im übrigen nennt der Kolloidforscher z. B. „homogene Phasen" (die, wie U. Dehlinger sehr richtig hervorhebt, nur bis zu Aggregaten von 10—100 Atomen in sich „gleich" zu sein brauchen; loc. cit., S. 112) seit mehr als 30 Jahren atom-, molekular- oder hochdisperse Systeme, denen, quantitativ in cm^{-1} abgegrenzt, kolloide und grobdisperse Systeme, Zustände, Strukturen usw. folgen. Für die Bezeichnung „Überstrukturphasen" hat der Kolloidforscher etwa ebenso lange die Termini „Sekundär-Strukturen" oder „Texturen" usw. Liegt angesichts einer solchen Verwirrung nicht wirklich ein Bedürfnis vor nach einem weniger speziellen Begriff, der nicht im offenkundigen Widerspruch steht zu der klassischen, inzwischen nicht etwa mit Bewußtsein erweiterten und begründeten, vielmehr nur vergessenen oder übersehenen Definition des Phasenbegriffes?

[16]) U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen (Leipzig 1939), 12. — In Z. Elektrochem. **45**, 849 (1938) findet man eine Abhandlung von E. R. Schulze über „Laves-Phasen", d. h. über gewisse intermetallische Verbindungen, charakterisiert dadurch, daß diese Verbindungen „im $MgCu_2$-Gitter oder in einem ihm homöotekten Gitter kristallisieren". Dies scheint dem Verf. vorläufig der Rekord einer Abwandlung des klassischen Phasenbegriffes zu sein.

[17]) Welt (1. Auflage 1914), 199, Anm. 141; Grundriß (2. Auflage 1911), 132.

[18]) Dies sind bekanntlich gerade die Zustände, die in der Metallurgie von besonderem Interesse sind.

[19]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892), 75, 89, 90 usw.

Auch in C. Wagner's eingehender Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme im gleichen Handbuch (II, 1940) hat der Verf. kein Wort über diese für feste Mischkörper so besonders wichtige Beschränkung der Anwendbarkeit der Phasenregel bzw. darüber finden können, daß in dispersen Systemen der Großteil der Energie und Entropie in erster Linie eine Funktion der spezifischen Oberfläche, nicht jedoch des Volums ist. In solchen Systemen müßten z. B. die Molzahlen unterteilt werden in Grenzflächen- und Volum-Mole, desgleichen die von ihr abhängigen thermodynamischen Größen. Auch heute noch erscheinen dem Verf. einige 1914 geschriebene Sätze zeitgemäß: „Der Verfasser möchte trotz größter Bewunderung gegenüber den Fortschritten in der Metallographie, die durch die Einführung der Lehre von den chemischen Gleichgewichten, dem Phasentheorem und der van't Hoff-schen Lehre von den festen Lösungen erzielt sind, einige Bedenken nicht unterdrücken gegenüber der zuweilen allzu voraussetzungslosen Art, mit der diese Prinzipien angewandt werden. Die Gleichgewichtslehre hat zur Voraussetzung, daß es sich um experimentell von beiden Seiten erreichbare wirkliche Gleichgewichtszustände handelt. Es ist aber bekanntermaßen charakteristisch für Metallegierungen, z. B. für Stahle, daß ihre Einformungsprozesse usw. nie aufhören und daß zum mindesten für die gleichgewichtstheoretische Betrachtung dieser festen Gemische die experimentellen Voraussetzungen somit weitgehend fehlen. Ganz besonders bemerkenswert erscheint dem Verf. der Umstand, daß er nirgends in der metallürgischen Literatur den Hinweis gefunden hat, daß z. B. die Gibbs'sche Phasenregel entsprechend den von diesem Forscher gemachten und ausdrücklich ausgesprochenen Voraussetzungen in der Mehrzahl der Fälle zur Erklärung der Zusammensetzung von Legierungen überhaupt nicht herangezogen werden darf. Denn die Gibbs'sche Phasenregel bezieht sich ausdrücklich auf die Gleichgewichtsverhältnisse von solchen Phasen, in denen mit den eigenen Worten von W. Gibbs die in den Oberflächen enthaltenen Energieanteile des Systems vernachlässigt werden dürfen, d. h. also auf makroheterogene Systeme. Bei den dispersoiden Metallegierungen und zumal bei ihren technisch wichtigsten hochdispersen Formen, wie den Stahlen, ist diese Voraussetzung ostentativ nicht erfüllt, genau so wenig wie bei den gewöhnlichen flüssigen kolloiden Lösungen. Schließlich operiert die Metallurgie fast ausschließlich mit festen Lösungen im Sinne van't Hoff's, d. h. mit molekulardispersen Lösungen, untersucht also meist gar nicht die Frage, wie groß der Dispersitätsgrad z. B. in Mischkristallen ist. Die technisch jedenfalls viel wichtigeren kolloiden festen Lösungen, auf deren allgemeine Verbreitung der Verf. schon vor sieben Jahren und auch späterhin wiederholt hingewiesen hat [siehe z. B. den Artikel von P. P. von Weimarn, Kolloid-Z. **7**, 35 (1910)], sind bisher (1914) eigentlich nur von C. Benedicks mit Bewußtsein in der Metallographie angewandt worden usw."

9. Da der Begriff des physikalisch-chemischen Zustandes viel allgemeiner ist als derjenige der Phase, da weiterhin durchaus nicht alle bekannten physikalisch-chemischen Zustände den Volumbegriff enthalten, ist es notwendig, hier auch sprachlich sauber zu trennen. Von G. Frie-

del[20]) ist in einem etwas anderen Zusammenhang schon einmal statt des speziellen Begriffes Phase, der allgemeinere Ausdruck „Stase" gebraucht worden, freilich ohne daß dieser Ausdruck seitdem, soweit dem Verfasser bekannt, jemals wieder von einem anderen Fachgenossen benutzt wurde[21]). Wir wollen diesen Ausdruck wieder aufnehmen und ihn im folgenden als gleichbedeutend mit „physikalisch-chemischem Zustand allgemeiner Art", insbesondere allgemeinerer Art, als er im Phasenbegriff fixiert ist, setzen. Neben „Stasen" wollen wir entsprechend von „Stasenänderungen" sprechen.

Setzen wir Stase = physikalisch-chemischer Zustand beliebiger Art (z. B. warm, kalt, geladen usw.), so würde dies zwar prinzipiell möglich sein, immerhin aber eine Inflation nunmehr des Stasenbegriffes bedeuten. Es ist eine der Aufgaben der physikalischen Chemie, aus der unbegrenzten Vielfalt solcher möglicher Stasen die charakteristischsten herauszusuchen. Was sind „charakteristische" Stasen? Solche, die eine möglichst große Anzahl verschiedener Eigenschaften oder Bestimmungsstücke möglichst vieler Erscheinungen durch einen einzigen Begriff zu kennzeichnen vermögen. Temperatur, elektrische Ladung, Größe usw. wird man z. B. für den Zustand eines Kristalls nur in sekundärem Maße als charakteristisch ansehen. Wohl aber ist seine Form bzw. der dieser Form zugrunde liegende Ordnungszustand der Materie eine für ihn charakteristische Stase.

10. Die Materie erscheint uns also beispielsweise in festen, flüssigen, gasförmigen Aggregatzuständen (Formarten), oder nunmehr allgemein gesprochen: in sehr verbreiteten und gleichzeitig sehr charakteristischen physikalisch-chemischen Aggregations-Stasen. Es sind dies bekanntlich ungefähr die ältesten, die „klassischen Stasen", welche die exakte Naturwissenschaft aus der zusammenfassenden Betrachtung der Materie abgeleitet hat. In entsprechender Weise beginnt auch fast jedes Lehrbuch der physikalischen Chemie mit der Schilderung der festen, flüssigen, gasförmigen Stasen, wobei die Reihenfolge der Beschreibung gelegentlich wechselt. Bei den bisherigen Schilderungen in den Lehrbüchern war die Unterscheidung zwischen Körpern, Phasen und Stasen vielleicht nicht immer sehr wichtig. Es ergaben sich keine nennenswerten Schwierigkeiten, wenn man stillschweigend Körper = Phase = Stase setzte, falls man die behandelten Beispiele so wählte, daß diese Gleichung annähernd stimmte.

Es gehört ferner zum Wesen derartiger Begriffsbildungen, daß ihre Abgrenzungen gegenüber anderen verwandten Begriffen möglichst scharf sein sollen. Begriffe sind natürlich um so wertvoller, je sicherer die Einreihung oder Kennzeichnung vorgelegter Erscheinungen durch sie möglich ist. Man möchte, falls nicht gerade Gegensätze, so doch möglichst sprungweise Unterschiede zwischen den charakteristischen Begriffen dieser Art haben. So ist, wie erwähnt, die klassische physikalische Chemie gewöhnt, die unstetigen Übergänge zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stasen als die normalen Übergänge anzusehen. Es war ein revolutionärer Titel, den van der Waals wählte, als er seine bekannte Arbeit mit der Überschrift versah: „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes". Der stetige Übergang zwischen den drei Aggregations-Stasen findet bekanntlich nach allgemeiner Anschauung auch nicht bei jeder möglichen Kombination[22]) statt, und falls doch, dann nur bei bestimmten „kritischen" Drucken und Temperaturen. Dies gilt zunächst für die Stasenänderungen homogener Systeme einschließlich molekulardisperser Lösungen.

Es ist nur das Spiegelbild dieser angestrebten Ökonomie der wissenschaftlichen Begriffsbildung, daß regelmäßig ein paar Erscheinungen zunächst nicht in die neuen Begriffe hineinpassen, oder aber, was dasselbe bedeutet, daß man den Gültigkeitsbereich des Begriffes entsprechend einschränken muß. Das gilt auch für die Aggregationsstasen. Auch hier lehrt die Geschichte der Wissenschaft, daß diese Tatsache früher einmal schon viel deutlicher im Gesamtbild der Wissenschaft zu sehen war als in der Zeit der klassischen physikalischen Chemie, die im Zeichen der Gleichgewichtslehre und der Phasenregel stand. So gab es nach einer Examensgeschichte, die der Embryologe K. E. v. Baer in seinen Lebenserinnerungen erzählt, vor etwa 100 Jahren offiziell noch einen vierten Aggregatzustand*), nämlich den „fest-

[20]) G. und E. Friedel, Z. Kristallogr. (A), 79, 1 (1931).

[21]) Die nicht sehr klare Definition, in der die Konstanz der molekularen Struktur die Hauptrolle spielt, beschreibt z. B. Wasser und Wasserdampf als eine Stase. Vgl. die Diskussion, loc. cit.

[22]) Vgl. indessen die Arbeiten P. P. von Weimarn's über die Möglichkeit eines stetigen Überganges zwischen festen und flüssigen Stasen bei Einbeziehung der dispersen Stase; Kolloid-Z. 6, 307 (1910); 7, 205 (1910); 13, 16 (1913) usw., sowie weiter unten Abschnitt 21.

*) Über einen zweiten „vierten Aggregatzustand der Materie, den Zustand der strahlenden Materie", vgl. w. u. Abschn. 36.

weichen", wie er z. B. für die lebende Substanz charakteristisch ist.

In der Tat zeigen zum Beispiel Gallerten „merkwürdige" Zwischenzustände oder Metastasen zwischen fest und flüssig. Einprozentige und verdünntere Gallerten können durchaus formbeständig und elastisch sein, gleichzeitig aber Flüssigkeiten wie gelösten Stoffen fast unbehinderten Durchgang gestatten. Eine solche Gallerte läßt sich zerschneiden, bricht mit muschelförmigen Bruchflächen, läuft aber über Nacht durch einen Trichter, in den man sie hineinlegt. Ein Quecksilbertropfen wandert infolge seiner Schwere hindurch, ohne eine Spur zu hinterlassen, usw. Diese seltsamen Kombinationen machten zur Zeit der englischen „Naturphilosophen" (W. Thomson, Joule, Whewell, Gore u. a.) Gallerten auch in theoretischer Hinsicht äußerst interessant. Sie erschienen als reale Modelle des hypothetischen Äthers, der gleichzeitig Festigkeit und Elastizität mit vollkommener Durchdringbarkeit vereinigen sollte.

Noch auffälliger ist in der Tat die seltsame Kombination von Eigenschaften des festen und flüssigen Zustandes bei der lebenden Substanz, also insbesondere beim lebenden Protoplasma. Der jahrhundertlange Streit „fest oder flüssig" ist in klassischer experimenteller Form vor allem von Ludwig Rhumbler[23]) dahin entschieden worden, daß Protoplasma in seiner undifferenzierten Form weder fest noch flüssig im klassischen Sinne dieser Begriffe ist, vielmehr in höchst bemerkenswerter Weise einzelne Eigenschaften der festen und flüssigen Stase gleichzeitig aufweist.

Flüssigkeitseigenschaften sind z. B. folgende:

1. Auftreten von Minimal- oder Kapillarformen, und zwar sowohl äußeren (z. B. bei Amöben) als auch inneren (z. B. bei Vakuolen);

2. Protoplasmaströmung und Brown'sche Bewegung innerhalb der Zelle; Unabhängigkeit dieser Bewegungen innerhalb des großen experimentell zugänglichen Bereiches vom äußeren Druck; Inkompressibilität;

3. Spreitungserscheinungen auf reinen Wasseroberflächen;

4. Aufnahme-, Durchdringungs- und Abgabefähigkeit nicht nur für gelöste, sondern auch für feste Körper;

5. Konstanz des Randwinkels bei der Abscheidung aufgenommener Fremdkörper beim Gehäusebau von Foraminiferen.

Eigenschaften der festen Stase sind z. B. folgende:

1. Im Innern des Plasmas lassen sich (z. B. durch magnetische Probekörperchen) sowohl reversible Deformationen (also Elastizität), als auch irreversible Deformationen (also Plastizität) nachweisen.

2. Tangentiale Schubspannungen z. B. Einwirkung von Strömungen von außen bringen das Plasma lebender Amöben (und Eizellen) nicht in konforme Strömung, wohl aber das abgestorbener.

L. Rhumbler macht für diesen seltsamen Zwischenzustand fl → f das Vorliegen einer dispersen Struktur des Plasmas von der Art flüssig-flüssiger bzw. gasförmig-flüssiger „Schäume" verantwortlich (Spumoidstruktur, Wabenstruktur Bütschli's). Die Eigenschaften dieses Zwischenzustandes variieren nicht nur mit der Spezies, sondern auch mit dem physiologischen Zustand der Zelle.

Die Anomalie solcher Erscheinungen verschwindet regelmäßig im Laufe der Entwicklung, genauer in dem Maße, in dem Forscher es wagen, außerhalb der anerkannten Bezirke zu forschen. Nicht nur die Kolloidchemiker und die Biologen, sondern vor allem auch die Techniker sind längst daran gewöhnt, solche Metastasen z. B. zwischen fest und flüssig, wie etwa die Gallerten und die aus ihnen entstehenden Xerogele, täglich vor Augen zu haben. Im Gegensatz zu der Herstellung möglichst reiner, möglichst gut kristallisierter Stoffe ist diesen Technikern viel mehr daran gelegen, Stoffe möglichst in dem Zwischenzustand herzustellen, der ihren technischen Wert ausmacht. Chemische Reinheit spielt hierbei oft nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegenteil ist die Zumischung zuweilen höchst verschiedenartiger Zusätze zur Erreichung des optimalen Zustandes charakteristisch für diese Industrien, z. B. für die des Kautschuks, der Kunststoffe, der Lacke usw.

Solche Zwischenzustände zwischen schon bekannten und herausgehobenen physikalisch-chemischen Zuständen, solche Metastasen[24]), wie sie im folgenden genannt werden sollen, bestehen nicht nur zwischen den Aggregatzuständen. Wir haben mit den Gallerten als Metastasen zwischen fest und flüssig nur begonnen, um an einem geläufigeren und anschaulichen Beispiel den Begriff der Metastasen einzuführen. Wir verstehen also, nochmals zusammenfassend, unter Metastasen solche physikalisch-chemischen Zustände, deren Eigenschaften zwischen den Eigenschaften der

[23]) L. Rhumbler, letzte Zusammenfassung in Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Berlin—Wien 1921), V. Teil 3, H. 2; daselbst Literatur, besonders die zwei grundlegenden Arbeiten in Z. allg. Physiol. **1**, 279 (1902); **2**, 183 (1902). Ferner L. V. Heilbrunn, R. Chambers u. a. in Alexander's Colloid Chemistry II (New York 1928). W. W. Lepeschkin, Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Auflage (Dresden 1938).

[24]) Eine Verwechslung der physikalisch-chemischen mit den medizinischen Metastasen (= histologischen Neubildungen) ist wohl nicht zu befürchten. Auch die Begriffe: Phase, Polarisation, Dispersion, Element usw. werden ja in Physik und Chemie in ganz verschiedenem Sinne gebraucht, ohne daß dies zu Mißverständnissen führt. Im übrigen findet sich schon bei Thomas Graham das Wort „Metastase"; vgl. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 142 (1941).

schon bekannten Zustände liegen, wobei die Abweichungen von den klassischen Definitionen stetig wie unstetig sein können, so daß irgendwo in der Mitte ein Zustand liegt, welcher dem Optimum der neu herausgehobenen Metastase entspricht. Im übrigen ist Stase stets der Oberbegriff gegenüber Phase. Alle Phasen sind m. a. W. immer Stasen, aber nur besondere Stasen zeigen die Kennzeichen von Phasen. Eine Phase muß definitionsgemäß diskontinuierlich in eine andere übergehen oder aus ihr entstehen. Eine Stase muß nicht, aber kann sich ebenfalls diskontinuierlich ändern, wobei die Schärfe dieser Diskontinuität — die Größe der Änderung des Differentialquotienten der betrachteten Eigenschaften bei der Stasenänderung — von der vorhandenen oder gewählten Genauigkeit von Beobachtung und Messung abhängt. Eine diskontinuierliche Stasenänderung haben wir z. B. bei ultramikroskopischer Betrachtung der Koagulation, insofern als die Teilchenvergrößerung durch Zusammenlagerung von Teilchen endlicher Größe einen vom ultramikroskopischen Standpunkt aus diskontinuierlichen Vorgang darstellt, der bei anderer z. B. makroskopischer Untersuchung des Koagulationsvorganges aber auch als kontinuierlich aufgefaßt und gemessen werden kann.

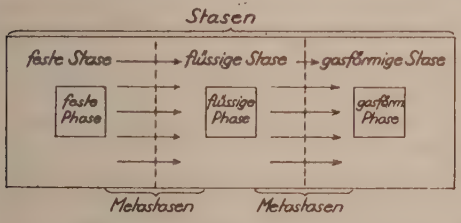


Fig. 1

Fig. 1 gibt schematisch und zusammenfassend voranstehende Überlegungen über Stasen, Metastasen und Phasen, exemplifiziert am Beispiel der Aggregations-Stasen, wieder. Eine ausführlichere Besprechung dieser Art Stasen erfolgt w. u. Abschn. 19ff. Sehen wir nun nach, wo es im Rahmen der physikalischen Chemie solche Metastasen gibt.

III. Dimensions-Metastasen.

A. Dispersions-Metastasen.

11. In Physik und Chemie finden wir zwei Stasen von derartiger Allgemeinheit, daß sie als fast selbstverständlich nur selten besonders hervorgehoben werden: Materie im Zustand kompakter Masse*) (im folgenden auch kompakte Materie genannt), und Materie im Zustand analytischer Zerteilung. Nicht nur die theoretische, sondern auch die experimentelle Forschung unterscheidet diese sehr allgemeinen Zustandsformen oder Stasen. Die Physik der makroskopischen Massen ist eine ganz andere als die Molekularphysik oder gar als die Atom- und Kernphysik. Bekanntlich geht diese Differenz so weit, daß der Begriff der Kausalität nur für das erstere Gebiet maßgebend, die Begriffe der Statistik aber für die zuletzt genannten Forschungszweige als ausschlaggebend angesehen werden. Auch in der Chemie werden z. B. im präparativen Teil, wenn es sich um Erzielung etwa von „Ausbeuten" handelt, andere Gesichtspunkte herangezogen als z. B. bei der Konstitutionsbestimmung. In der physikalischen Chemie können viele Erscheinungen, wie etwa die der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit usw., nur an kompakter Materie, nicht an Einzelmolekülen gemessen werden, obschon das allgemeine Bestreben dahin geht, für möglichst alle Erscheinungen Eigenschaften der Elementarbestandteile verantwortlich zu machen.

Der erste anscheinend triviale, trotzdem aber wesentliche Unterschied zwischen kompakter und diskreter Materie liegt in den Dimensionen der betrachteten Teile der Materie. Ein zweiter, tiefer liegender Unterschied besteht darin, daß man die überwältigende Mannigfaltigkeit der kompakten Objekte durch Zerteilung aufzulösen, verständlich zu machen und damit zu reduzieren versucht, da man erfahrungsgemäß bei der sukzessiven Zerteilung immer weniger qualitativ verschiedene Bauelemente vorfindet, zum Schluß etwa 100 Elemente und nur 2—3 Arten elektrischer Bausteine. Diskrete Materie unterscheidet sich von kompakter also auch durch ihre größere Gleichartigkeit. Die unmittelbare Erfahrung liefert uns allerdings fast nur Materie in kompaktem Zustand. Erst durch besondere experimentelle Maßnahmen können wir diskrete Bausteine einzeln zur Beobachtung bringen. Dafür zeigt uns die Gesamtheit der physikalisch-chemischen Analyse eindeutig das wirkliche Vorhandensein von durch Größe in $cm \times 10^{-x}$, Gewicht in $g \times 10^{-3x}$ usw. gekennzeichneten diskreten Bausteinen. Diese grundsätzlich diskrete Beschaffenheit der Materie (und auch mindestens der strahlenden Energie) ist bekanntlich eins der sichersten wie allgemeinsten Ergebnisse aller bisherigen analytischen Naturforschung.

*) Der Verf. schließt sich hier der von E. Manegold vorgeschlagenen Nomenklatur an; vgl. Kolloid-Z. **80**, 257 (1937); **96**, 188 (1941).

Freilich ist eine solche auch nur gedankliche physikalisch-chemische Analyse bis zu den kleinsten Bausteinen mitunter ein kühnes, ja gigantisches Unternehmen. Der Riesenstern Antares hat z. B. einen Durchmesser von 624 Millionen Kilometern[25]) oder $6 \cdot 10^{13}$ cm oder ein Volum von 10^{39} cm³. Ein Atomkern hat umgekehrt die Dimensionen von etwa 10^{-13} cm oder ein Volum von 10^{-39} cm³. Die Volumina eines der größten Naturkörper und eines seiner kleinsten analytischen Bausteine verhalten sich also wie 10^{78}:1. Das ist offenbar ein phantastisch großer, über alle Anschauung hinweggehender Sprung zwischen den Dimensionen von Objekt und analytischer Einheit[26]), und man fragt mit Recht nach Zwischenstrukturen mittlerer Dimension, m. a. W. nach Dimensions-Metastasen.

Von der Seite der kompakten Materie ausgehend kommen wir zu makroskopischen, mikroskopischen, ultra- und übermikroskopischen Strukturen, Zerteilungszuständen oder Dispersions-Metastasen, die etwa bis zu den linearen Dimensionen gewöhnlicher Moleküle (10^{-7} bis 10^{-8} cm = 1 bis 0,1 mμ) herabgehen. Atome haben einen Durchmesser von etwa 10^{-8} cm = 0,1 mμ = 1 Å. Licht- und Elektronenmikroskopie gestatten also heute eine fast kontinuierliche direkte Erkennung von diskreten Bauelementen aller Dimensionen bis herab fast zu normalen Molekülen. Indirekte Methoden ergeben parallel angewandt ebenfalls das Vorhandensein diskreter Stasen aller Größenordnungen. Ein größerer Dimensionssprung tritt eigentlich nur auf zwischen Atom (10^{-8}) und Kern (10^{-13} cm). Wir beschränken hier das Forschungsgebiet der physikalischen Chemie auf überatomare Zerteilungszustände, und betrachten das Studium der unteratomaren Strukturen als eine Aufgabe der Physik.

12. Obschon theoretisch wie analytisch das Auftreten von Metastasen aller Dimensionen zwischen kompakten und diskreten Stasen der Materie mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, pflegte die klassische physikalische Chemie diesen Zwischenzuständen oder Dispersions-Metastasen nur geringe Aufmerksamkeit zu schenken. Es ist ein seltsamer, auf Jahrhunderten von Tradition aufgebauter Glaube, daß eine Erscheinung um so klarer verstanden werden kann, je kleiner die Elemente sind, in welche die Erscheinung experimentell und theoretisch zerlegt werden kann. Ein Glaube ist nicht das Resultat nur wissenschaftlicher Erkenntnis, sondern enthält willensgemäße Bestandteile, im vorliegenden Falle den hoch einzuschätzenden Willen nach möglichst großer Genauigkeit der Analyse. Wie beim naturwissenschaftlichen Rechnen die Berücksichtigung allzuvieler Dezimalen aus bekannten Gründen illusorisch ist, ja als „unwissenschaftlich" bezeichnet wird, so gibt es auch eine über das Ziel hinausschießende analytische Genauigkeit, und zwar sowohl im experimentellen wie im theoretischen Sinne.

Ein Haus, ein Mensch, ein Mineral, ein chemischer Stoff bestehen zuletzt alle aus Elektronen und Kernen, ja zum Teil sogar aus denselben Atomen und Molekeln. Alle diese Objekte würden bei der Atomzertrümmerung ungefähr dieselbe Art von maximal diskreter Materie ergeben. Würde eine solche radikale Analyse uns etwas nützen für das Verständnis der genannten Objekte? Offenbar besteht ein Haus außerdem noch aus Backsteinen, ein Organismus aus Zellen, ein Mineral aus Gefügebestandteilen, deren Kenntnis uns viel mehr zum Verständnis der kompakten Objekte dienen würde. Auch das Zerschneiden eines Buches in einzelne Worte oder Buchstaben, das Auflösen eines Musikstückes in einzelne Noten wäre offenbar eine solche zu weitgehende Analyse. Schließlich kennen wir Chemiker auch näher liegende Beispiele für solche zu weitgehenden Analysen. Welcher Organiker würde sich mit einer Elementaranalyse begnügen angesichts schon der Erscheinungen der Isomerie?

Wir begegnen hier Gedankengängen, die auch von ganz anderer Seite, von der Erkenntnistheorie aus, entwickelt worden sind, und bekanntlich als Ganzheitsphilosophie bezeichnet werden. Das Ganze ist etwas anderes als nur die Summe seiner Teile. Diese hier angedeuteten Lehren waren freilich zur Zeit der Formung des klassischen physikalisch-chemischen Gesamtbildes noch nicht entwickelt; vielleicht sind sie auch heute noch nicht allen exakten Naturforschern geläufig. Daß aber die hier interessierende Überlegung, gemäß der eine physikalisch-chemische Analyse durchaus nicht immer um so aufschlußreicher ist, je feiner das Objekt dabei zerlegt wird, auch von den ersten Köpfen der lebenden exakten Naturforscher geteilt wird, zeigt folgender, vom Verfasser schon bei anderer Gelegenheit angeführter Ausspruch von M. Planck: „Die neuere Physik — — hat uns gelehrt, daß man dem Wesen eines Gebildes nicht auf die Spur kommt, wenn man es immer weiter in seine Bestandteile zerlegt und dann jeden Bestandteil einzeln studiert, da bei einem solchen Verfahren oft

[25]) Vgl. J. Jeans, Sterne, Welten und Atome (Stuttgart 1934), 290.

[26]) Vgl. zum Folgenden Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **42**, 109 (1935).

wesentliche Eigenschaften verloren gehen. Man muß vielmehr stets auch das Ganze betrachten und auf den Zusammenhang der Teile achten. Stets ist das Ganze noch etwas anderes als die Summe der einzelnen Teile"[27]).

13. Keineswegs aus theoretischen Erwägungen, vielmehr rein experimentell und induktiv hat sich (bekanntlich) ergeben, daß bei einem mittleren Zerteilungszustand etwa zwischen Lichtwellenlänge und normaler Molekülgröße eine Fülle von Besonderheiten auftritt. Wir sprechen von dem Intervall 500 — 1 mμ als von den kolloiden Dimensionen. Diese kolloiden Dimensionen sind mit so charakteristischen physikalisch-chemischen Besonderheiten verknüpft, daß sie bei der Analyse kompakter Materie immer wieder auf den verschiedensten, oft scheinbar ganz abseits gelegenen Gebieten zum Vorschein kommen, und zwar in der reinen wie angewandten Physik und Chemie[28]). Es gibt zahlreiche Erscheinungen, die praktisch nur beim Vorhandensein dieses mittleren Zerteilungszustandes beobachtet werden, wie z. B. anomale Viskosität, Gallertbildung, Quellung usw. Die kolloiden Dimensionen erweisen sich als analytische Haltepunkte, als analytische Ganzheiten bei der physikalisch-chemischen Analyse massiver Materie. Innerhalb dieser kolloiden Dimensionen finden wir Maxima, Minima, besonders steile Anstiege oder Abstiege der Funktionen der Eigenschaften mit der Teilchengröße usw. Zusammenstellungen solcher ausgezeichneter Funktionen sind vielfach in der Kolloidliteratur gegeben worden[29]), und es ist hier offenbar nicht der Ort, die Grundtatsachen und Grundbegriffe der Kolloidwissenschaft nochmals vorzuführen[30]). Nur einige Folgerungen allgemeiner Art aus dieser Auffassung des kolloiden Zustandes als einer Dimensions-Metastase seien kurz angeführt:

a) Es folgt aus dieser Auffassung, daß der kolloide Zustand — die kolloide Stase — ein allgemein möglicher Zustand der Materie ist, ebenso allgemein wie etwa der kristallisierte oder der feste, flüssige, gasförmige Zustand. Dieser Schluß ist unabhängig von voranstehenden Überlegungen ungefähr gleichzeitig von P. P. von Weimarn (1906) auf vorwiegend experimentellem Wege gezogen worden. Wir kennen nicht nur kolloides Kochsalz, sondern auch kolloides Wasser und kolloide Luft.

b) Bei dem Vorhandensein aller experimentellen Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Zerteilung nehmen die kolloiden Zerteilungen in der Tat eine Mittelstellung ein zwischen Zerteilungen größeren oder kleineren Zerteilungsgrades. Unter bewußter Ablehnung einer Anwendung der hier nicht mehr passenden klassischen Begriffe homogen und heterogen auf diese mittleren Zustände ergab sich der (damals) neue Begriff der „dispersen Systeme", der Zerteilungen aller Zerteilungsgrade: grobdisperse (mikroskopische), kolloide und molekular-(hoch-)disperse Systeme umfaßt.

c) Es folgt aus dieser Auffassung eine Systematik disperser Systeme je nach dem Aggregatzustand der beteiligten Komponenten, eine Systematik der elementaren Zustandsänderungen kolloider Systeme usw.[31]). Kolloide können entstehen und vergehen allgemein auf folgenden Wegen:

grobdispers — kolloid — hochdispers

durch Dispersion (Peptisation) ← → durch Kondensation

durch Koagulation ← → durch Dissolution

d) Die hier zunächst betrachtete, experimentell wie theoretisch bekannteste Art der Zerteilung ist eine dreidimensionale oder totale Dispersion. Aus einem kompakten Stück Materie entstehen annähernd isodimensionale oder korpuskulardisperse Systeme. Es gibt aber auch partielldisperse Systeme, wie sie bei Zerteilung nur nach einer Richtung des Raumes auftreten (Lamellen, lamellardisperse Systeme), oder nach zwei Richtungen (Fibrillen, fibrillardisperse Systeme). Bei totaler oder dreidimensionaler Dispersion können die Korpuskeln auch Faden- und Blättchenform besitzen usw. Disperse Systeme mit lamellardisperser Struktur sind z. B. Graphit, Siloxen, solche mit fibrillardisperser Struktur Asbest, Zellulose, Keratin, Collagen, Fibrin, Myosin usw.

e) Der Begriff der Zerteilung ist nicht notwendig an das Vorhandensein von Mischkörpern geknüpft. Auch „einphasige" Systeme im Sinne der klassischen physikalischen Chemie können dispers auftreten, z. B. als Konglomerate von Kriställchen desselben Stoffes. Ein disperses System ist nichts anderes als ein System mit sich wiederholenden (regel- oder unregelmäßig periodischen) Diskontinuitäten seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften im Raume[32]). Obschon die Mehrzahl disperser Zustände bei Mischkörpern zu beobachten ist, erscheint eine prinzipielle Unterstellung kolloider und verwandter Zustände

[27]) M. Planck, Die Physik im Kampf um die Weltanschauung, 2. Auflage (1935), 28.

[28]) Etwa: Nach G. Borelius [Physikalische Eigenschaften der Metalle in Masings Handbuch I, (1935), 352] liegt die Dicke eines Metallfilms, bei der die Kurve des Temperaturkoeffizientenwiderstandes stark zu steigen beginnt, in der Größenordnung 5 bis $20 \cdot 10^{-7}$ cm, also bei typisch kolloiden Dimensionen. Oder aber im gleichen Handbuch: W. Kuntze, Mechanische Eigenschaften metallischer Systeme (1940), 233: Die Dicke der bei der plastischen Verformung von Steinsalz sich erwärmenden Schichten von Netzebenen wird auf 10^{-6} cm geschätzt; usw.

[29]) Etwa in den Kolloid-Beih. **32**, 1 ff. (1930).

[30]) Man findet die neueste Darstellung des Grundsätzlichen in der demnächst erscheinenden 2. Auflage von A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1942).

[31]) Über die zahlreichen sonstigen Arten disperser Systeme (z. B. inkohärente und kohärente, lyophile und lyophobe Systeme usw.) vgl. die Lehrbücher der Kolloidwissenschaft oder auch das Einführungskapitel in Kuhn's Kolloidchemischen Taschenbuch, 2. Auflage (1942).

[32]) Siehe Kolloid-Beih. **4**, 1 (1909).

unter das klassische Kapitel: Lösungen und Mischungen nicht richtig.

f) Die Dimensions-Definition des kolloiden (und dispersen) Zustandes enthält nichts über Art, Intensität und Spezifizität der Kräfte, welche für das Auftreten und die Stabilität mittlerer Diskontinuitäten verantwortlich sind. Wir kennen kolloide Teilchen, welche durch van der Waals'sche, durch Gitterkräfte verschiedener Art, aber auch durch die spezifischsten chemischen Kräfte, Hauptvalenzen, aufgebaut und zusammengehalten werden. Letztere Kolloide, unter denen sich viele Naturstoffe oder biogene Kolloide sowie synthetische Kunststoffe befinden, werden seit 1922 vom Verf. als Eukolloide bezeichnet und hervorgehoben. Sie sind in neuerer Zeit unter dem Namen „makromolekulare, hochpolymere Stoffe" durch die Arbeiten besonders von H. Staudinger, K. H. Meyer u. a., welche diese Erkenntnis aufnahmen und auf breiter Grundlage weiterentwickelten[33]), stark in den Vordergrund des Interesses gestellt worden.

In neuerer Zeit ist auch vorgeschlagen worden, dieses Gebiet der Eukolloide herauszunehmen aus dem Rahmen der Kolloidwissenschaft und es unter der Bezeichnung „makromolekulare" oder „hochpolymere Chemie" (im Gegensatz offenbar zu einer mikromolekularen oder monomeren Chemie) dem Gebiet der sogenannten „reinen Chemie" zu unterstellen. An und für sich ist es für die Erforschung eines Erscheinungsgebietes ja sehr erfreulich, wenn jetzt gleich zwei Wissenschaften dasselbe Gebiet als zu ihrem Bereich gehörig beanspruchen und bearbeiten wollen, nachdem sich die Kolloidwissenschaft lange Jahre ohne besonderen Beifall der jetzt interessierten Fachgenossen allein damit beschäftigt hat. Indessen erscheinen bei weiterer Überlegung dieser Vorschlag und diese Definition ebenso wenig glücklich wie etwa die Unterteilungen und Definitionen: anorganische und organische Kristallographie, oder auch entsprechende Unterteilungen wie homöopolare und heteropolare Reaktionskinetik, schwache und starke Elektrochemie, kalte und warme Thermodynamik. Gewiß gibt es auch eine „Chemie der Eukolloide", gerade so wie es eine Chemie der Hydroxyd- oder Metallsole, der Farbstoffsole usw. gibt. Aber ebenso wenig wie der Diamant aus der Kristallographie ausscheidet, weil er ein Hauptvalenzgitter ist, ebensowenig scheint es zweckmäßig, diese Art von Kolloiden aus gleichem Grunde aus der Kolloidwissenschaft auszuscheiden. Man unterstellt ja auch nicht Mineralogie und Astronomie der anorganischen, und Botanik, Zoologie und Physiologie der organischen Chemie. Sodann sind für die Aufklärung des experimentellen Verhaltens eukolloider Stoffe bekanntlich rein chemische Methoden nur sehr beschränkt und mit oft sehr wenig eindeutigen Resultaten geeignet. Dagegen sind die mit Recht ausgiebig benutzten Hauptmethoden zu Untersuchungen dieser Art von Kolloiden typisch physikalisch-chemische Methoden, allen voran die „kolloidoskopische Methode" Graham's, nämlich die Viskosimetrie, die Plastometrie, sodann Osmometrie, Diffusionsmessung, Ultrazentrifugierung, Röntgenoskopie, Übermikroskopie usw. Zudem zeigt die Entwicklung der letzten Jahre eindeutig, daß man auf diesem Gebiete ohne die Heranziehung übermolekularer Strukturen und Kräfte nicht auskommen kann (vgl. das Versammlungsheft der Kolloid-Z. „Strukturen kolloider Systeme", August—September 1941).

g) Syteme kolloiden Dispersitätsgrades kommen sowohl als Gleichgewichte wie als Ungleichgewichte vor. Letzteres ist der häufigere Fall. Indessen folgt aus der zeitlich unbegrenzten Stabilität z. B. der Trübungsintensität kritischer Flüssigkeitsgemische (bei genauer Konstanz der Temperatur), desgleichen aus ihrer reproduzierbaren Einstellbarkeit von beiden Seiten aus, daß es auch definitionsgemäße Gleichgewichte in kolloider Zerteilung gibt. Für Realkristalle hat D. Balarew[34]) auf breiter Grundlage die These entwickelt, daß ihr auf sehr verschiedene Weise nachweisbarer disperser Bau dem Gleichgewichtszustande entspricht, im Gegensatz zu der üblichen Äußerung, gemäß der der Einkristall die thermodynamische Gleichgewichtsform darstellen soll.

14. Die Kolloidwissenschaft, gleichbedeutend mit einer physikalischen Chemie der Zerteilungen, beschäftigt sich also mit einem Zustande, der zwischen dem makroskopischen, kompakten Zustand der Materie und dem diskreten Zustand der Materie liegt, wie letzterer als Endergebnis der analytischen Forschung sichergestellt ist. Sie ist eine Zustandswissenschaft genau so wie die Lehre von den Aggregatzuständen oder die Lehre von dem kristallisierten Zustand der Stoffe. Ihr Platz ist offenbar koordiniert den Plätzen, welche man den andern allgemeinen Zustandswissenschaften im Gesamtbild der physikalischen Chemie erteilt. Der Gegenstand der Kolloidwissenschaft ist eine typische physikalisch-chemische Metastase, d. h. ein bis vor ca. 30 Jahren vernachlässigter Zwischenzustand zwischen den zwei anderen, schon lange bekannten Zuständen der Materie in kompaktem Zustand und der Materie in diskreter Zerteilung.

Im Hinblick auf die große Rolle der Zerteilung bei der physikalisch-chemischen Analyse der Materie kann man diese Dispersionsmetastasen auch als analytische Metastasen bezeichnen.

IV. Dimensions-Metastasen; Fortsetzung.
B. Difformations-Metastasen.

15. Außer der Zerteilung gibt es noch eine zweite stereometrische Operation, mit deren Hilfe man ebenfalls von kompakter Materie zu Zuständen gelangen kann, die wenigstens in einer oder in zwei Richtungen des Raumes diskrete Dimensionen (also z. B. Molekulardimensionen) annehmen: Die Ausformung oder Difformation. Durch Auswalzen, Ausbreiten, Ausziehen, Ausfließen usw. entstehen Filme und Fäden[35]).

[33]) Zur Geschichte dieser Frage vgl. Kolloid-Z. **67**, 330 (1934); **86**, 369 (1939); **90**, 370 (1940) usw.

[34]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

[35]) Weiteres über Difformation usw. vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 257 (1931), oder das Versammlungsheft der Kolloid-Z. „Filme und Fäden", **61**, 136 (1932), ferner die Lehrbücher.

Auch der Film- und Fadenzustand ist eine allgemein mögliche Metastase der Materie, die grundsätzlich von jedem Stoff angenommen werden kann.

Es gibt Filme aller Dicken bis herab zu den sogenannten monomolekularen Filmen, die in der Mehrzahl der Fälle mindestens trimolekular sind, da ein Film normalerweise zwei Grenzmedien besitzt, deren äußerste Molekülschichten ebenfalls am Ausbau des Filmes beteiligt sind. Sind die Grenzmedien gleich, so gibt es je nach dem Aggregatzustand der beteiligten Bestandteile 8 verschiedene Filmarten. Sind die Grenzmedien verschieden, so kommen noch weitere 8 Filmarten hinzu.

Ebenso gibt es Fäden aller Durchmesser bis herab zu „monomolekularen" Fäden, wie sie in den sogenannten „Hauptvalenzketten" vieler Eukolloide vorliegen. Zu einem Faden gehört normalerweise nur ein Grenzmedium. Je nach dem Aggregatzustand von Faden und Medium gibt es 7—8 verschiedene Arten von Fäden[36]), usw.

Im Vergleich zu den analytischen oder Dispersions-Metastasen sind die Difformationsmetastasen noch keineswegs annähernd ausführlich untersucht worden. Für die Weiterentwicklung dieses Gebietes wäre z. B. eine Zusammenstellung der bisherigen Herstellungsmethoden von Filmen und Fäden und eine systematische Erweiterung dieser Methoden sehr nützlich. Gewiß gibt es schon (ähnlich wie in der Kolloidchemie) Methoden, mit Hilfe derer man ganze Klassen von Stoffen in den Filmzustand überführen kann, z. B. die Pockels'sche Methode zur Herstellung von Filmen durch Spreitung verdünnter Lösungen wasserunlöslicher Stoffe in leicht verdampfenden Lösungsmitteln, oder die kathodische Zerstäubung zur Erzeugung von Metall- und Oxydfilmen. Aber bisher ist man noch nicht in der Lage, ähnlich wie in der Kolloidchemie, ungefähr für jeden beliebigen Stoff eine Methode anzugeben, mit deren Hilfe man ihn in den Filmzustand überführen kann. Dasselbe gilt noch mehr für die Herstellungsverfahren von Fäden.

Sehr bemerkenswert ist, daß kolloide Zerteilungen im allgemeinen auch eine größere Neigung zur Film- und Fadenbildung zeigen als grob- und hochdisperse Systeme. Bekannt ist das typische spontane Filmbildungsvermögen von Seifen, manchen Eiweißkörpern, wie Pepton, hochmolekularen Farbstoffen usw., und ebenfalls beobachtet man ausgesprochene Spinnbarkeit flüssiger Systeme vorwiegend bei kolloiden und ihnen nahestehenden Systemen[37]). Dagegen ist eine fibrillardisperse Beschaffenheit der Teilchen zwar eine begünstigende, keineswegs aber eine ausschlaggebende Eigenschaft für das Spinnvermögen flüssiger Systeme[38]).

Auch Difformations-Metastasen treten als Gleichgewichte und Ungleichgewichte auf. Bekannt ist die reversible spontane Expansion mancher Filme, die unter Umständen einem Gesetz zwischen expansiver Filmspannung[39]) und Filmfläche gehorcht, das mit gelegentlich guter Annäherung auch zahlenmäßig ein Analogon zu dem Gasgesetz ist. Auf der anderen Seite ist ein ruhender flüssiger Faden vom Standpunkt der klassischen Kapillartheorie ein Ungleichgewicht bzw. überhaupt eine „Unmöglichkeit", da bei einer π mal größeren Länge des Fadens als sein Durchmesser der Faden sich in Kugeln zerteilen sollte. Gleiches gilt für einen wirklich flüssigen Film zwischen gasförmigen oder flüssigen Grenzmedien.

V. Dimensions-Metastasen; Fortsetzung.

C. Methorische[40]) oder Grenzschicht-Metastasen.

16. Eine der ersten Erfahrungen, die ein Physikochemiker bei vorsichtiger Analyse eines Stückes kompakter Materie machen kann, ist die Tatsache, daß Grenzschichten von Körpern andere Eigenschaften aufweisen als der Kern des untersuchten Körpers. Materie im Grenzschichtzustand verhält sich anders als Materie in Masse. In der Grenzschicht treffen wir besondere Erscheinungen oder Kräfte wie die, welche der Adsorption und der heterogenen Katalyse zugrunde liegen, elektrische Energie sammelt sich hier, bei einem kristallisierten Körper bricht die normale Gitterstruktur hier ab und wird „ungesättigt", flüssige Grenzschichten sind der Sitz der Oberflächenspannung, sie zeigen größeres Lösungsvermögen, bei festen Grenzflächen finden wir Rauhigkeiten verschiedener, oft sehr charakteristischer stereometrischer Beschaffenheit, „Polierschichten" zeigen andere Werte von Dichte, Leitfähigkeit, chemischer Reaktionsgeschwindigkeit usw. Ähnlich wie bei kolloider Zerteilung, die man ja als eine enorme Grenzschichtvermehrung auffassen kann, ergibt sich eine Fülle von Besonderheiten bei Untersuchung der Materie im Grenz-

[36]) Systematik vgl. Kuhn's Kolloidchemisches Taschenbuch, loc. cit.

[37]) Vgl. H. Erbring, Kolloid-Beih. **44**, 171 (1936); Kolloid-Z. **98**, 164 (1942).

[38]) Siehe Diskussion zum Vortrag Erbring im Kelheim-Heft der Kolloid-Z. **98**, 170 (1942).

[39]) Bei der üblichen Benutzung des Wortes „Filmdruck" begeht man einen Dimensionsfehler; siehe weiter unten Abschnitt 27.

[40]) Von methoria = Grenzschicht; für den Fall, daß ein internationaler Terminus gebraucht wird. Methorik = Grenzschichtforschung. W. B. Hardy brauchte den Ausdruck „boundary state".

schichtzustände, wie aus zahlreichen Lehrbüchern und Monographien zu ersehen ist.

Nur kurz erwähnt, da bisher meist übersehen[41]), sei, daß man zunächst zu unterscheiden hat zwischen Grenzschichten, Grenzkanten und Grenzecken, oder idealisiert: Grenzflächen, -linien und -punkten. (Für den Fall der „Sorption" ergäben sich entsprechend die Unterfälle: Absorption [volumgemäße Aufnahme], Adsorption, Adlineation, Adpunktion). Ferner muß unterschieden werden z. B. zwischen Phasen-Grenzschichten, Form-Grenzschichten, Struktur-Grenzschichten usw. Eine Kristallkante gegenüber Luft ist z. B. keine Phasen-Grenzkante, sondern nur eine Form-Grenzkante. Strukturgrenzflächen finden wir z. B. in einem „einphasigen" Konglomerat von Kristallen (Korngrenzen), im einzelnen schon dann, wenn zwei Kristalle sich flächenhaft so berühren, daß ihre optischen Achsen in einem Winkel zueinander stehen. Es gibt ferner kinetische Grenzschichten (Adsorptions- und Wachstumsschichten nach J. Langmuir und M. Volmer), dynamische z. B. hydrodynamische Grenzschichten, Grenzschichten im Gleichgewicht (Adsorptionsschicht), solche in ausgesprochenem Ungleichgewicht (Diffusions-Grenzschicht) usw.

Berücksichtigt man nur Phasengrenzschichten, also nur Grenzschichten zwischen Volumina, so ist zu beachten, daß für das Zustandekommen einer Phasen-Grenzschicht 2 Phasen nötig sind, für das Zustandekommen einer Phasen-Grenzkante (mindestens) 3 Phasen, für das einer Phasen-Grenzecke aber (mindestens) 4 Phasen. Im letzteren Falle können sich also 4 verschiedene Stoffe in einem Punkte treffen, und man kann eine Potenzierung der Besonderheiten von Phasenberührungen in der aufgezählten Reihenfolge erwarten. Die besondere Wirksamkeit fester Mischkatalysatoren, nach Haber „eine der aufreizendsten Eigentümlichkeiten" dieser Katalysatoren, die Bedeutung aktiver Punkte usw. drängen sich in diesem Zusammenhang auf. Im übrigen erhält man je nach dem Aggregatzustand der beteiligten Komponenten fünf (und nur 5) Phasen-Grenzschichten, sieben (und nur 7) Phasen-Grenzkanten, und neun (höchstens 9) Phasen-Grenzecken.

Grenzschichten sind nur im idealisierten Falle monomolekular. Praktisch ist ihre Tiefe erheblich größer.

17. Ist auch der Grenzschichtzustand eine Metastase? Hierzu ist zunächst zu sagen, daß die Tatsache der Begrenzung vielleicht das allerelementarste Kennzeichen eines isolierten Stückes Materie ist. Jeder beliebige Körper besitzt einen Anteil an Grenzschicht, der bei jeder Deformation, Difformation oder Dispersion immer vorhanden bleibt, nur seine absolute wie besonders relative Größe in der genannten Reihenfolge ändert. Durch die letzteren zwei stereometrischen Operationen kann man einen gegebenen Körper praktisch vollständig in den Grenzschichtzustand versetzen. Der Grenzschichtzustand ist also zunächst sicherlich eine allgemein mögliche physikalisch-chemische Stase der Materie.

[41]) Vgl. Wo. Ostwald, Z. physik. Chem., Abt. A 158, 91 (1931).

Im ersten Anlauf wird man nun die Eigenschaften einer Grenzschicht als irgendwie in der Mitte liegend zwischen den Eigenschaften der beteiligten Komponenten ansehen wollen. In der Tat ist z. B. von W. D. Harkins[42]) mit großem Nachdruck der Satz aufgestellt worden, daß „alle Änderungen in einer Grenzschicht in dem Sinne erfolgen, den Übergang zu den Grenzphasen weniger abrupt zu machen". Die Änderung einer beiden Komponenten gemeinsamen Eigenschaft (etwa der Dichte) würde von diesem Gesichtspunkt aus so verlaufen, wie dies die schematische Fig. 2 (Querschnitt durch eine Grenzschicht), Kurve I andeutet. Wäre dieser Satz ohne Einschränkung richtig, so wären Grenzschichten also nicht nur Metastasen, sondern sogar Mesostasen.

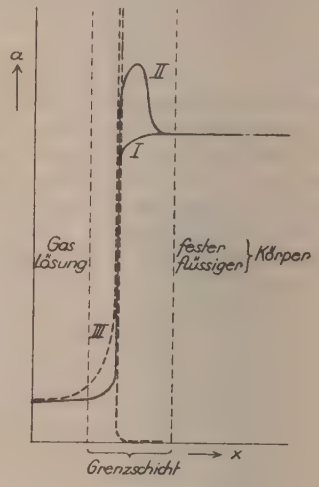


Fig. 2

In Wirklichkeit gilt der Harkinssche Satz nur im thermodynamischen Sinne; das Energie-Potential zwischen beiden Phasen wird im allgemeinen wie Kurve I verlaufen. Bekanntlich reicht aber die Thermodynamik nicht aus, um die qualitativen Formen eines Geschehens vorauszusagen oder zu bestimmen, wie denn auch zwei Dampfmaschinen von gleicher Leistungsfähigkeit ganz verschieden konstruiert sein können. Bei der näheren Untersuchung zeigt sich dementsprechend, daß die Werte der einzelnen physikalisch-chemischen Eigenschaften in der Grenzschicht keineswegs immer einem Mittelwert der Werte in den beteiligten Phasen entsprechen. So wird allgemein angenommen, daß z. B. die Dichte eines Kristalles in seiner äußersten Gittergrenzschicht

[42]) W. D. Harkins, Alexander's Colloid Chemistry I (New York 1926), 221.

Dimensions-Metastasen.

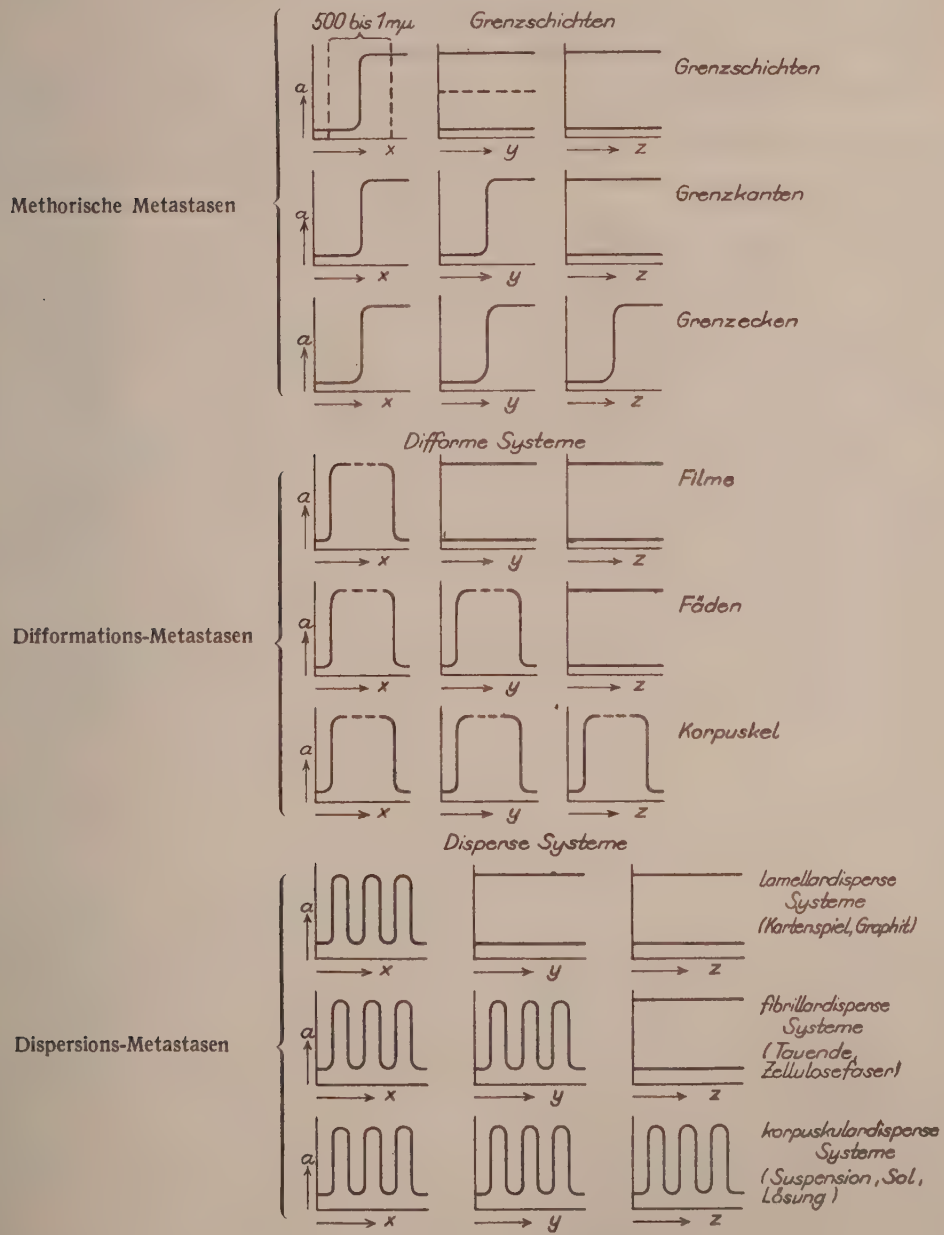


Fig. 3

Tabelle I.

Grobe Diskontinuitäten.

Grenzschichten
(-kanten -ecken)

Disperse Systeme (Aggregate)			**Difforme Systeme** (Einzelsysteme)		**Grenzfall**
			Filme	**Fäden**	
3 dimensional dispers	2 dimensional dispers	1 dimensional dispers	1 Dimension klein 2 Dimensionen groß	2 Dimensionen klein 1 Dimension groß	3 Dimensionen klein
Korpuskulardisperse Systeme	**Fibrillardisperse** Systeme	**Laminardisperse** Systeme	**Laminardifforme** Systeme	**Fibrillardifforme** Systeme	**Korpuskel** (Stäbchen, Blättchen, isodimensionale K.)
Grobdisperse Systeme (charakt. Dimension $>$ 500 mμ):			Grobdifforme Systeme (charakt. Dimension $>$ 500 mμ):		
Sand	Kabel	Spiel Karten	Einzelkarte	Draht	Mikron
Kolloiddisperse Systeme (charakt. Dimension 500—1 mμ):			Kolloiddifforme Systeme (charakt. Dimension 500—1 mμ):		
Goldsol	Kollagenfaser	Mesomorpher Treppentropfen	Farbiger Seifenfilm	Tabak-Virus-Teilchen	Submikron (ultramikr. Teilchen)
Hochdisperse Systeme (charakt. Dimension $<$ 1 mμ):			Hochdifforme Systeme (charakt. Dimension $<$ 1 mμ):		
Zuckerlösung	Faseriges Polyoxymethylen	Graphit-Gitter	Monofilm	Hauptvalenzkette	Amikron (norm. Molekül)

Normale Moleküle, Atome usw.

Diskrete Diskontinuitäten.

größer ist als im Kern (nach Lennard-Jones um etwa 5 Proz.), und das Gleiche vertritt für die Grenzschichten flüssig-gasförmig und flüssig-fest in einer neueren Arbeit besonders D. Radulescu[43]). In einer Polierschicht sind nach dem scharfsinnigen Versuchen von G. Beilby[44]) nicht nur die Dichte, sondern auch die Härte und die Auflösungsgeschwindigkeit größer als im Kern des festen Stoffes. Diese Erscheinungen würden bei graphischer Darstellung einen Querschnitt der Grenzschicht mit einem Maximum ergeben, wie ihn etwa Kurve II in Fig. 2 schematisch zeigt. Außerordentlich steile Maxima erhalten wir bei Betrachtung der Adsorptionserscheinungen in festen oder auch flüssigen Grenzschichten. Es sei in Fig. 2 links ein adsorbierbares Gas oder eine adsorbierbare Lösung, rechts das feste oder flüssige Adsorbens; a sei die Konzentration des Adsorbendums. Ein Querschnitt durch eine solche Adsorptionsschicht würde etwa aussehen wie die gestrichelte Kurve III in Fig. 2. Die Konzentration des Adsorptes würde steil nach oben gehen — sie kann bei „trockener" Adsorption, also bei Nichtadsorption des Lösungsmittels, fast unendlich groß werden, um dann innerhalb des Adsorbens auf Null herunterzufallen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die Eigenschaften von Grenzschichten nicht einfache Mittelwerte der Eigenschaften der sie bildenden Phasen sind, sondern vielmehr gerade so wie im Falle von dispersen und dif-

[43]) D. Radulescu, Kolloid-Z. 98, 34 (1942).
[44]) G. Beilby, Aggregation and Flow of Solids (London 1921).

formen Systemen zahlreiche Besonderheiten aufweisen, die nicht aus den Eigenschaften der kompakten Massen vorausgesehen werden können. Der methorische Zustand ist nicht nur ein allgemein möglicher Zustand der Materie, also eine Stase, sondern er ist auch ein Zwischenzustand mit besonderen Erscheinungen, also eine Metastase. Da auch für diesen Zustand der geringe Wert der für ihn charakteristischen Dimension, die geringe Dicke oder besser Tiefe der Grenzschicht kennzeichnend ist, reihen wir auch die methorischen Metastasen ein unter die große Gruppe der Dimensions-Metastasen.

18. Der Zusammenhang zwischen den drei Arten von Dimensions-Metastasen: Dispersions-, Difformations- und methorische Metastasen, läßt sich einfach und übersichtlich durch das Schema Fig. 3 darstellen. Das erste Bild links oben zeigt den schematischen Querschnitt durch eine Grenzschicht in der für sie charakteristischen Schnittrichtung x, also senkrecht zur Grenzfläche. Die Schnitte in den beiden anderen, senkrecht zur ersten stehenden Richtungen (y und z) zeigen nichts Charakteristisches. Bei einer Grenzkante haben wir in zwei Richtungen charakteristische Querschnitte, bei einer Grenzecke in drei. Filme, Fäden und (im Grenzfall) Korpuskel entwickeln sich durch Koppelung von Grenzschichten, -kanten und -ecken. In der Tat ist ein Film offenbar eine „Doppel-Grenzschicht" usw. Disperse Systeme bestehen aus sich wiederholenden Filmen, Fäden und Korpuskeln, wie die dritte Gruppe von Zeichnungen andeutet. Selbstverständlich gelten diese Schemata nur für die einfachsten Fälle.

Eine mehr phänomenologische Zusammenfassung mit konkreten Beispielen, die insbesondere die große analytische Bedeutung der Dimensions-Metastasen zum Ausdruck bringen soll, bringt Tabelle I, zu der keine weitere Erläuterung notwendig erscheint.

VI. Aggregations-Metastasen.

19. Wie schon oben (Abschn. 10) kurz behandelt, gibt es auch zwischen den klassischen Stasen, den Aggregatzuständen, Zwischenzustände, deren Eigentümlichkeiten bisher meist gar nicht (oder nur in Anmerkungen) in das Gesamtbild der physikalischen Chemie aufgenommen worden sind, da sie in den anerkannten Begriffen keinen Platz fanden. Es handelt sich um Erscheinungen, die in den Lehrbüchern meist die Bezeichnung „eigentümlich" erhalten, wobei das Wort keineswegs eine besondere Bewunderung zum Ausdruck bringen will, obschon diese Erscheinungen mindestens zu einer besonderen Neugier reizen sollten. Denn die Erforschung „eigentümlicher" Erscheinungen bietet zweifellos viel zahlreichere Möglichkeiten, Neues zu finden, als die „weitere" Erforschung gewohnter Phänomene. Wer also neue Forschungsgebiete sucht, sollte vor allem die Anmerkungen in den Lehrbüchern durchsehen.

Zwischen fest, flüssig und gasförmig gibt es zunächst die drei binären Kombinationen: fest—flüssig, fest—gasförmig und flüssig—gasförmig. Wir haben also zunächst nach drei Hauptarten von Aggregations-Metastasen zu fragen. Freilich gibt es auch nicht (oder begrenzt) mischbare Flüssigkeitspaare und nicht (oder begrenzt) mischbare Paare fester Komponenten, und ferner können die beteiligten Komponenten selbst homogene Stoffe oder Mischungen, letztere wiederum hochdispers, kolloid und grobdispers sein, ohne die klassischen Kennzeichen des flüssigen und festen Zustandes zu verlieren. Es können auch räumliche Kombinationen z. B. von festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten[45]) auftreten, wie wir sie etwa in einem Flotationsschaum vor uns haben, nach dessen Aggregationszustand wir ja auch fragen dürfen. Neben den drei zuerst erwähnten Grundtypen ergibt sich also wiederum eine große Mannigfaltigkeit zunächst möglicher Kombinationen von festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten, deren Zustand auf Übereinstimmung mit den klassischen Definitionen von fest, flüssig und gasförmig zu prüfen wäre.

Wir wollen im folgenden solche Aggregations-Metastasen bezeichnen mit den Symbolen $f \rightleftarrows fl$, $fl \rightleftarrows g$ usw., speziell in den Fällen, in denen es sich um „homogene" feste, flüssige und gasförmige Körper handelt, m. a. W. um nur molekular- und atomdisperse Systeme. Es sind dies einfache Metastasen. Für den Fall, daß trotz des Zwischenzustandes die Eigenschaften einer Aggregations-Stase überwiegen, schreiben wir diese zuerst in der Form $f \rightarrow fl$, $fl \rightarrow f$ usw.[46]). Die Glas-Stase wäre also gekennzeichnet durch $f \rightarrow fl$, der physikalische Zustand eines Schleimes oder einer weichen Gallerte durch $fl \rightarrow f$. Diesen einfachen Aggregations-Metastasen gegenüber stellen wir die komplexen Aggregations-Metasta-

[45]) Das Wort Komponente wird hier absichtlich an Stelle von „Phase" gebraucht, um auch Grenzschichten, difforme und disperse Metastasen mit einbeziehen zu können.

[46]) Gesprochen: fest—flüssige Metastase, flüssig—feste Metastase usw. Auch die schon vielfach in der Literatur benutzten Ausdrücke „halbfest, halbflüssig usw." erscheinen brauchbar.

sen, bei denen die Komponenten schon selbst aus zwei verschiedenen Stasen in gröberer als molekularer Dispersion bestehen. Ein Schaum kann z. B. je nach der Bläschenkonzentration im ganzen mehr flüssige oder mehr feste Beschaffenheit aufweisen. Wir hätten also die komplexen Metastasen (g in fl) → fl und (g in fl) → f. Bei einem Flotationsschaum, der sich aus Gasbläschen + festen Erzteilchen + Flüssigkeit zusammensetzt, würde sich die Kennzeichnung ergeben: (g + f in fl) → f oder → fl.

20. Um im folgenden klar bleiben zu können, sind wir gezwungen, vorher kurz zu definieren, was wir unter typischen festen, flüssigen und gasförmigen Stasen verstehen wollen. Es ist dies um so notwendiger, als durchaus keine allgemeine Übereinstimmung hierüber herrscht, wie ein Blick in die Lehrbücher etwa der Physik und Mechanik einerseits, der physikalischen Chemie andererseits, zeigt[47]). Wir definieren, zum Teil abweichend von den bisherigen Definitionen:

a) Die feste Stase wird bei typischer Ausbildung gekennzeichnet durch: 1. Form- und Volumbeständigkeit gegenüber normalen in der Umgebung auftretenden „äußeren" Kraftfeldern, speziell gegenüber dem Schwerefeld, unter Beschränkung auf kürzere Einwirkungszeiten dieser Kräfte; 2. trotzdem Fähigkeit zu reversibler oder irreversibler Formänderung durch stärkere äußere, speziell mechanische Kräfte (Elastizität und Plastizität), sobald diese Kräfte einen Minimalwert überschritten haben (Anlaßwert) und nicht zu lange Beobachtungszeiten gewählt werden; 3. Zerlegbarkeit durch mechanische u. a. Kräfte in ebenfalls form- und volumbeständige Teilstücke.

Dagegen wird im Gegensatz zu der augenblicklich vorwiegenden Auffassung, die insbesondere auf G. Tammann zurückgeht, das Vorhandensein von richtungsabhängigen (vektoriellen) Eigenschaften und die Fähigkeit zu wachsen und sich zu regenerieren, m. a. W. der kristallisierte Zustand, nicht als ein notwendiger Bestandteil des Begriffes der festen Stase angesehen, so wenig verkannt wird, daß beide Stasen sehr häufig, aber eben nicht notwendig gleichzeitig an ein und demselben System auftreten. Warum die Trennung der zwei Begriffe zweckmäßiger ist als ihre Verknüpfung, wird aus Abschn. 28 hervorgehen. Ebensowenig wird die diskontinuierliche Genese (im Sinne Tammann's) als ein integrierender Bestandteil der Definition „fest" angesehen.

Bezüglich ihrer diskreten Struktur sind feste Stasen gekennzeichnet durch besonders starke innere Kraftfelder, welche die Bauelemente verschiedener Größe (Atome, Ionen, Molekel, Mizelle und ihre Vereinigungen zu Gittern, Netzen usw.) zusammenhalten, und deren Stärke die Stabilität der festen Stase sowohl gegnüber den Kraftfeldern der Umgebung als auch gegenüber dissipativen Kräften wie etwa der Wärmebewegung im Innern ermöglichen. Dabei kann die Stärke dieser inneren Kraftfelder stark variieren (Grenzfälle etwa Diamant und Wachs). Desgleichen kann die diskrete Struktur einer festen Stase ganz verschiedene Ordnungsgrade haben zwischen dem Ordnungsgrad des typischen Kristalls und der weitgehend ungeordneten Struktur etwa von Glas. Die Ordnung ist eine statische, d. h. die Bauelemente führen höchstens Schwingungen um eine Ruhelage aus.

Die genannten Kennzeichen müssen gleichzeitig zu beobachten sein, falls wir von einer typischen festen Stase sprechen wollen.

b) Die flüssige Stase wird in typischen Fällen gekennzeichnet durch 1. Volumbeständigkeit gegenüber normalen äußeren Kraftfeldern speziell gegenüber dem Schwerefeld; 2. dagegen leichte Deformierbarkeit, im typischen Falle schon bei kleinsten deformierenden Kräften (kein Anlaßwert), wobei die Deformationsgeschwindigkeit allerdings stark variieren kann (Äther, Pech); 3. die Viskosität ist unabhängig vom Schergefälle; 4. Fehlen von Elastizität, d. h. der Möglichkeit zu reversibler Speicherung von mechanischer Energie; 5. bei Ausschaltung von Außenkräften Annahme von Minimalflächen; 6. Zerlegbarkeit in Tropfenform.

Die diskrete Struktur einer typisch flüssigen Stase ist gekennzeichnet durch meist kleinere und weniger spezifische zusammenhaltende innere Kraftfelder als bei festen Stasen, und durch eine größere Rolle der dissipativen inneren Kräfte (Wärmebewegung usw.). Die Strukturelemente können ebenso wie bei festen Stasen von verschiedener Teilchengröße und -art sein. Typische Flüssigkeiten sind keineswegs notwendigerweise Stasen ohne Ordnung, wie die zybotaktischen Gruppen Stewart's, die Ionenwolken Debye's und die bekannten weiteren z. B. röntgenoskopischen Hinweise auf eine „quasi-kristalline" Struktur auch normaler Flüssigkeiten zeigen. Nur ist diese Ordnung in typischen Fällen nicht eine statische, sondern eine statistisch-kinetische Ordnung.

Die genannten Kennzeichen müssen gleichzeitig zu beobachten sein, falls wir von einer typischen flüssigen Stase sprechen wollen.

c) Die gasförmige Stase ist gekennzeichnet dadurch, daß 1. zwar noch Masse und Gewicht eines in diesem Zustand befindlichen Körpers autonom, d. h. unabhängig von äußeren Kraftfeldern sind, nicht jedoch Form und Volum, welch letzteres durch Druck, Temperatur weitgehend bestimmt wird; 2. typische gasförmige Stasen

[47]) Eine reiche Sammlung der Definitionen speziell von „fest" und „flüssig" gibt besonders O. Lehmann, Flüssige Kristalle (Leipzig 1904), 1 ff., 86 ff.

mischen sich unbegrenzt, zeigen also im Gleichgewicht untereinander keine Grenzschichten.

Bezüglich ihrer diskreten Struktur bestehen typische Gase vorwiegend aus kleineren Bausteinen (Molekülen, Atomen), zwischen denen nur kleine, erst bei der Verdichtung deutlicher werdende zusammenhaltende Kräfte auftreten, und deren statistisch-kinetische Ordnung nur rudimentär ist. Im Gegensatz zur festen Stase wird das Verhalten gasförmiger Stasen nicht durch innere zusammenhaltende, sondern durch innere zerstreuende Kräfte gekennzeichnet, während flüssige Stasen in dieser Hinsicht eine Mittelstellung einnehmen.

Die Notwendigkeit, bei voranstehenden Definitionen so oft das Wort „typisch" gebrauchen zu müssen, zeigt bereits die Schwierigkeit des Versuches, die große Vielfalt der experimentell beobachteten Aggregations-Zustände unter nur drei Begriffe einzuordnen. Es ist ein Leichtes, Beispiele von nicht typisch festen, flüssigen, gasförmigen Systemen anzuführen, Systeme, die vielleicht weniger in physikalisch-chemischen Lehrbüchern und Instituten erwähnt werden, dafür um so häufiger in der Technik und in den Laboratorien der angewandten, einschließlich biologischen, physikalischen Chemie. Die klassischen drei Aggregations-Stasen sind nur ausgezeichnete Fälle von zahlreichen anderen Zuständen, die in dieser oder jener Hinsicht nicht der Definition der „typischen" Fälle entsprechen. Warum sollen diese nichttypischen Zustände draußen bleiben und nicht mit in das Gesamtbild der physikalischen Chemie aufgenommen werden?

21. Metastasen fl $\rightleftarrows$ f. Als erste Gruppe solcher Aggregations-Metastasen behandeln wir die Übergangs- bzw. Zwischenzustände fest $\rightleftarrows$ flüssig. Diese Metastasen „gibt" es bekanntlich zwar nicht in der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten[48]), wohl aber massenweise in der Natur. Auch der z. B. beim Übergang fl $\rightarrow$ g unter bestimmten experimentellen Bedingungen auftretende kontinuierliche Übergang wurde im Falle f $\rightarrow$ fl zwar theoretisch von Wi. Ostwald[49]), J. H. van t'Hoff[50]) u. a. für möglich gehalten, von G. Tammann (loc. cit.) aber lebhaft bestritten. P. P. v. Weimarn[51]) zeigte wiederum, daß bei Berücksichtigung sehr kleiner Kristalle, deren Schmelzpunkt niedriger ist als derjenige großer Kristalle, und deren Existenz wie Ordnungsgrad bei sehr hohen Temperaturen und Drucken immer unwahrscheinlicher wird, auch ein kritischer Punkt „dispers fest $\rightarrow$ flüssig" möglich erscheint.

Unbeschwert von diesen theoretischen Betrachtungen über ihre Existenzmöglichkeit gehören Metastasen f $\rightleftarrows$ fl zu sehr gewöhnlichen und verbreiteten Zuständen bei Erscheinungen des täglichen Lebens, entsprechend der großen Verbreitung von Gelen, Gallerten, Gläsern, Harzen, Teigen, Pasten, Schlämmen, Schäumen, aber auch lufttrockenen Pulvern und ähnlichen Gebilden. Will man den Aggregatzustand dieser Gebilde mit den herkömmlichen Begriffen kennzeichnen, so gerät man in Verlegenheit und gebraucht dementsprechend Bezeichnungen wie „annähernd fest", „halbflüssig" usw. Wir wollen eine Anzahl solcher Metastasen f $\rightleftarrows$ fl aufzählen, kennzeichnen und gleichzeitig ordnen unter Zuhilfenahme der mechanischen Eigenschaft ihrer Deformierbarkeit, genauer des Geschwindigkeitsgradienten $D = dv/dy$ einerseits (wobei v die Geschwindigkeit einer Fläche im Abstand y zu der benachbarten Fläche ist), und der Schubspannung τ pro Flächeneinheit andererseits, in Übereinstimmung mit neueren Autoren[52]).

Diese Kennzeichnung ist also in gewissem Sinne eine kinetische, da die Deformations- oder Fließgeschwindigkeit in ihr auftritt. Die Definition der Aggregationsstasen ist aber noch in einem anderen allgemeineren Sinne von kinetischer Beschaffenheit, wie H. Umstätter[53]) in einer wichtigen Arbeit hervorhob. Bei „halbfesten" Stoffen gibt es einen Viskositäts-Zeiteffekt, bei dem die Viskosität zu Beginn der Messung unter dem Einfluß konstanter Schubspannung abnimmt und erst nach Ablauf einer bestimmten Zeit stationär wird. Dieser Zeiteinfluß wird deutlich bei Substanzen mit einer Viskosität von $\sim 10^4$ Poisen, so daß in solchen Fällen statt eines D, τ-Diagrammes erst ein D, τ, t-Diagramm die Zustandsänderungen vollständig beschreiben würde. Im engen Zusammenhang hiermit steht die Bedingung in den oben (Abschn. 20) gegebenen qualitativen Definitionen der Aggregations-Stasen, insofern als diese Definitionen nur für kurze Deformations- bzw. Beobachtungszeiten gelten. Ein Glasstab kann bei kurzer mechanischer Beanspruchung sowohl einen meßbaren Anlaßwert der Deformation als auch die Zerlegbarkeit in ebenfalls wieder feste Bruchstücke zeigen. Bei sehr langsamer Deformation, z. B. bei jahre-

[48]) Vgl. G. Tammann, Lehrb., loc. cit., S. 18ff.; Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903), 11ff.

[49]) Wi. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II, Teil 2 (1897), 389, 435.

[50]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (1898), 9.

[51]) P. P. von Weimarn, Kolloid-Z. 6, 307 (1910), sowie die in Fußnote 22 zitierte Literatur.

[52]) Siehe insbesondere R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), 3.

[53]) H. Umstätter, Kolloid-Z. 70, 174 (1935).

langem Liegen, genügt aber bekanntlich die geringe eigene Schwere, um eine plastische Verformung (Durchbiegen) herbeizuführen. Ebenso würde eine Bleisäule bei langer Beobachtungszeit an der Basis auszufließen beginnen. Analoge „bruchfreie Deformationen" beobachtet man in geologischen Fällen z. B. beim „Quellen" von Steinsalzlagern in Erdspalten nach oben[54]). Auch spricht man hier von „säkularer Fließfähigkeit" und von „säkularflüssig"[55]).

Wir werden im folgenden nur die kurzfristigen Deformationen zur Kennzeichnung der Aggregations-Stasen und -Metastasen benutzen, wobei wir nochmals mit Nachdruck die zeitliche Bedingtheit speziell des Begriffes der festen und flüssigen Stasen hervorheben (vgl. bereits die Definitionen in Abschn. 20).

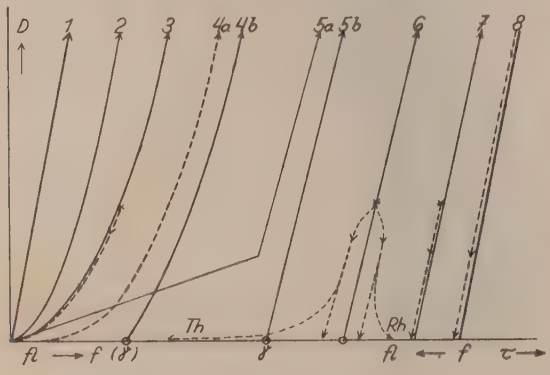


Fig. 4

Fig. 4 gibt eine graphische Zusammenfassung einiger Metastasen f → fl, gekennzeichnet durch die D, τ-Funktion in willkürlichem Maßstab. Eingerahmt wird diese Schau durch die zwei Charakteristiken typisch flüssiger und typisch fester Körper: Kurve 1 und 8. Wie oben in Worten schon gesagt, ist die typische flüssige Stase ausgezeichnet durch ihre Deformierbarkeit schon bei kleinsten Kräften. Die Kurve D/τ beginnt im Koordinatenanfangspunkt und verläuft entsprechend dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz linear (Newton'sche Flüssigkeiten)[56]). Der andere Grenzfall der typischen festen Stase (etwa eines Quarzkristalls) wird in der Figur durch die am weitesten rechts stehende Gerade 8 gekennzeichnet. Man findet den charakteristischen Anfangswert (γ) der deformierenden Kraft, vor dessen Erreichung der feste Körper sich indifferent verhält. Der Geschwindigkeitsgradient wächst linear mit der Schubspannung (Hooke's Gesetz). Die gestrichelt gezeichnete, nach unten gerichtete Gerade zeigt an, daß wir es hier auch noch mit einem vollkommen elastischen festen Körper zu tun haben, der bei Aufhebung der deformierenden Kraft wieder auf gleichem Wege in seinen Ausgangszustand zurückgeht.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es nun eine Fülle von Zwischenzuständen, also Metastasen fl $\rightleftarrows$ f, wobei nur die wichtigsten bisher bekannten Fälle gezeigt werden sollen. Kurve 2 zeigt den Verlauf einer strukturviskosen Flüssigkeit, gekennzeichnet durch das zunächst langsame Ansteigen von D mit wachsendem τ und dem allmählichen Übergang zur Geraden des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes der normalen Flüssigkeiten. Dies Verhalten hat sich bekanntlich bei der Mehrzahl der lyophilen Sole, namentlich solchen mit anisodimensionalen Teilchen herausgestellt, und ist aus einer „Anomalie" vor 20 Jahren heute zu einem viel studierten „Kennzeichen" dieser Sole geworden. Kurve 3 veranschaulicht den interessanten Sonderfall einer strukturviskosen und gleichzeitig partiell elastischen Flüssigkeit (Schwefelschmelzen, Gummiarabikum, flüssige Schäume usw.). Heben wir etwa beim Punkt * die Schubspannung auf, so geht die Deformation spontan wieder zurück, im Grenzfall bis wieder auf den Anfangszustand. Kurven 4a und 4b zeigen das Verhalten nicht zu fester Gallerten, aber auch mancher Schlämme, Teige, Pasten usw. Bei schneller Deformation erhalten wir Kurve 4b. Das System beginnt erst bei einem, allerdings schwer meßbaren Anlaßwert der Schubspannung zu fließen. In Tuben eingeschlossene Pasten beginnen bei Öffnung der Tube erst bei einem bestimmten Druck zu fließen, falls man den Austritt gleich beobachten will. Läßt man die Tube offen und mit abgeschnittenem Ende senkrecht hängen, so kann man in manchen Fällen über Nacht ein Herausfließen beobachten. In diesem Fall, also bei langsamer Deformation, verschiebt sich der Anlaßwert γ zu kleineren Werten von τ, ja ist in manchen Fällen nicht exakt feststellbar. Der untere Teil verläuft, wie Kurve 4a zeigt, wie bei einer normalen Flüssigkeit praktisch in den Koordinaten-Anfangspunkt. Noch ausgesprochener ist der Effekt bei einem Schlamm von Stärke (oder Sand) + Wasser[57]),

[54]) Vgl. A. Nadai in Geiger-Schul's Handbuch der Physik VI, 429.

[55]) Z. B. K. Jung, Kl. Erdbebenkunde (Berlin 1938), 60 f.

[56]) Vgl. zum folgenden auch W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide. Handbuch der Kolloidwissenschaft IX (Dresden 1942); desgleichen R. Houwink, loc. cit.

[57]) Vgl. Wo. Ostwald, Kl. Kolloidchem. Praktikum, 8. Aufl. (Dresden 1933), S. 80.

der zwar, auf die Hand genommen, durch die Finger fließt, bei schneller Deformation mit einem Spatel aber zu Brocken mit muschelförmigen Bruchflächen zerbricht, sich also jetzt wie ein fester Körper mit Anlaßwert der Schubspannung verhält (Dilatenz).

Kurve 5a zeigt schematisch das Verhalten von Zinn-Einkristallen nach B. Chalmers[58]), die wie die meisten Metalle von sehr großer Reinheit relativ weich sind. Die Kurve setzt sich aus zwei linearen Stücken zusammen, von denen das erste ebenfalls praktisch in den Nullpunkt einläuft. Auch bei den kleinsten Schubspannungen wurde eine Deformation beobachtet, die bis zu dem Knickpunkt absolut nicht sehr groß war, von diesem Punkte aber sprungweise größer wurde[59]). Kurve 5b gibt das Verhalten eines typischen plastischen Körpers wie Blei, konzentrierter Tonschlamm usw., wieder mit wohldefiniertem Anlaßwert (bei kurzer Beobachtung). Natürlich braucht die Kurve nicht immer eine Gerade zu sein, sondern kann die mannigfaltigsten Krümmungen zeigen. Kurve 6 zeigt ebenfalls einen plastisch deformierbaren festen Körper, nur sollen die zwei gestrichelten Nebenäste zwei interessante Nachwirkungen der Deformation ausdrücken. Der linke, nach abwärts gerichtete Seitenast bedeutet eine Erweichung des Körpers durch die Deformation; bei Aufhebung der deformierenden Kraft und neuer Beanspruchung findet man einen kleineren Anlaßwert. Viele Gallerten zeigen diesen Effekt, der im extremen Fall zur Thixotropie führt, d. h. zur Verflüssigung eines festen Systems durch mechanische Beanspruchung (siehe den mit Th bezeichneten Kurvenast). Der rechte Seitenast zeigt schematisch die nicht minder interessante Erscheinung der Verfestigung eines Körpers durch gerichtete mechanische Beanspruchung, wie sie in der technisch so wichtigen Kaltverformung der Metalle, im Extrem und bei anfänglich flüssigen Dispersionen als Rheopexie auftritt (Ast Rh)[60]). Wollen wir noch die Hysteresis-Erscheinungen berücksichtigen, also die Tatsache, daß die Kurven in beiden Richtungen nicht immer aufeinanderfallen, so könnte man zu allen Kurven zwischen 1 und 8 ähnliche Seitenäste zeichnen, die im Gegensatz zu Kurve 6 die Abszisse nicht an verschiedenen Stellen (bei anderen τ-Werten) treffen müssen, sondern die auch im Anfangspunkt der aufsteigenden Kurve wieder einmünden können. Kurve 7 zeigt schließlich einen festen Körper, der nur bei kleinen Schubspannungen elastisch, bei größeren aber plastisch ist.

22. Komplexe Aggregations-Metastasen. Die in Fig. 4 zusammengestellten Beispiele von Metastasen $f \rightleftarrows fl$ sind nicht besonders ausgewählt im Hinblick darauf, ob es sich um einfache oder komplexe Metastasen handelt. Die Grenzfälle fl und f werden zweifellos von „homogenen" Körpern dargestellt. Aber auch einen Zinnkristall (Kurve 5a) würde sowohl der Chemiker als auch der Physikochemiker als einen „homogenen" Körper bezeichnen, dagegen nicht unbedingt der Physiker oder der Kolloidforscher, welche die Sekundärstruktur realer Kristalle als wesentlich für ihr Verhalten ansehen, und, um mit D. Balarew[61]) zu sprechen, Kristalle grundsätzlich als Verwachsungs-Agglomerate von Blöckchen annähernd kolloider Größenordnung betrachten. Bei typisch kolloiden oder gar noch kleineren Dimensionen verliert sich der Begriff des Aggregatzustandes allmählich, und die Frage, ob z. B. die Teilchen eines lyophilen Sols, die große Mengen Dispersionsmittel durch Quellung, Solvatation oder stereometrische Immobilisierung binden, als flüssig zu bezeichnen sind, wird je nach der angewandten Definition der flüssigen Stase verschieden beantwortet werden. Erst mit wachsender Teilchengröße sind wir berechtigt, von Dispersionen f in fl, g in fl usw. und damit auch von komplexen Metastasen zu sprechen. Daß es alle Übergänge auch zwischen einfachen und komplexen Metastasen gibt, genau so, wie wir alle Übergänge zwischen hoch-, kolloid- und grobdispersen Zerteilungen kennen, ist weder verwunderlich noch bedauerlich.

Immerhin ist das Verhalten komplexer Metastasen besonders auffällig, und wir wollen aus der großen Zahl theoretisch möglicher derartiger Metastasen wenigstens die folgenden praktischen Fälle hervorheben:

a) $(f \text{ in } fl) \begin{matrix} \nearrow fl; \\ \searrow f \end{matrix}$ Schlämme. Je nach der Konzentration einer Suspension fester Teilchen in einer Flüssigkeit, ihrer Größe, ihrer Größenverteilung und nicht zum wenigsten ihrer Form (korpuskulare, laminare, fibrillare Teilchen), der

[58]) Vgl. R. Houwink, loc. cit. S. 33.

[59]) Auf die Theorie dieser Erscheinung (Mikro- und Makrofließen) kann hier nicht eingegangen werden; siehe Houwink, loc. cit., oder die Originalarbeit Chalmers, Proc. Roy. Soc. London A **156**, 427 (1936).

[60]) Eine neuere Übersicht von W. B. Burgers und R. Houwink, loc. cit., Kap. 5. — Es sei daran erinnert, daß die Abszissen in Fig. 4 willkürliche Werte darstellen. Bei typischer Rheopexie würde Kurve 6 (Rh) also ganz nach links verschoben zu denken sein.

[61]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

Solvatation sowie der Vernetzung dieser Teilchen, haben wir alle Übergänge zwischen normalen Flüssigkeiten und festen, sogar elastischen Stasen, wie im vorigen Abschnitt schon ausgeführt wurde.

b) (f in g) $\begin{matrix}\nearrow \text{fl} \\ \searrow \text{f}\end{matrix}$; Pulver. Aggregationen disperser fester Teilchen in Luft (oder einem andern Gas) als Dispersionsmittel verdienen eine besondere Betrachtung. Wir betrachten hier in erster Linie wirklich trockene Pulver, nicht die Übergänge zwischen Pulvern und Schlämmen, wie sie bei feuchten Pulvern auftreten. In letzteren sind die zuweilen nur adsorptiv gebundenen, sehr kleinen Flüssigkeitsmengen bis zu den kapillaren wirklichen Flüssigkeitsbrücken zwischen den einzelnen Teilchen sehr wesentlich für das physikalisch-chemische Verhalten, ebenso wie die bei der Sinterung von Pulvern auftretenden lokalen Schmelzvorgänge[62]). Enthält ein Pulver merkliche Flüssigkeitsmengen, so wäre sein Zustand also genauer zu beschreiben als (f + fl in g) $\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow\end{matrix}$ fl.

Wirklich trockene Pulver sind konzentrierte Aerodispersoide ganz verschiedenen Dispersitätsgrades. Man denke an trockenes Getreide, das in Elevatoren „gepumpt" werden kann oder durch Rohre in das Schiffsinnere „fließt", an Sanduhr-Sand, Streupuder (Gleit- und Haftpuder), Mahlprodukte und sonstige großtechnische Beispiele von gekörnten, pulver- bis staubförmigen Massen. In der Ingenieurwissenschaft spricht man auch von „sandartigen (erdigen) lockeren Massen"[63]), deren Gleichgewichte z. B. für den Straßen- und Eisenbahn-Bauingenieur, den Tiefbau-Ingenieur usw. sehr wichtig sind. Solche Pulver „verhalten sich in vieler Hinsicht wie feste plastische Körper" — sagt z. B. A. Nadai (loc. cit. S. 429); indessen eben nicht in jeder Beziehung. Ihr Volum (Schüttvolum) variiert stark mit Teilchengröße, Größenverteilung, Teilchenform, Packungsart und -dichte, ferner mit der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der sich berührenden Grenzschichten, der Temperatur, der Feuchtigkeit usw.[64]), ist aber für konstante Versuchsbedingungen ebenfalls annähernd konstant. Dies würde übereinstimmen mit dem Verhalten sowohl der festen als auch der flüssigen Stase. Andererseits ist das Volum abhängig vom äußeren Druck, was eher im Sinne von f und g als von fl liegt. Ebenso im Sinne von f ist die im Regelfall erhebliche Irreversibilität beim Pressen von Pulvern (plastische Verformung), obschon es auch Sonderfälle von sehr großer Volumelastizität hierhergehöriger Systeme gibt. Man denke an das Verhalten eines Volums von Bettfedern, Textilfasern usw.

Besonders bemerkenswert ist die allgemeine Form von Pulvern. Pulver sind keineswegs völlig formlos. Läßt man Pulver aus irgendeiner engen Öffnung (Röhre, Trichter, Sanduhrglas) auf eine horizontale Unterlage großen Flächeninhaltes ausfließen, so ergeben sich die bekannten Schüttkegel, deren Scheitel- oder Seitenwinkel („natürliche Böschungswinkel") charakteristische Konstanten solcher Pulver sind, wie in einer schon vor 22 Jahren in vorliegender Zeitschrift erschienenen grundlegenden Arbeit von A. Langhans mit dem Titel „Der Böschungswinkel — eine neue physikalische Konstante" an einem Material von ca. 90 verschiedenen Pulvern, nach 5—6 experimentellen Methoden gemessen, gezeigt wurde[65]). Beifolgende Tabelle II zeigt an einer Reihe von großtechnischen Beispielen[66]) solche Böschungswinkel. Man erkennt z. B., daß der Winkel kleiner ist bei nassen als bei trockenen Pulvern, daß er erheblich zunimmt mit abnehmender Teilchengröße (siehe die letzten Zahlen für Grieße und Mehle), ferner daß er innerhalb dieser Reihe von Beispielen zwischen 20 und 80° variieren kann usw.[67]). Solche Böschungswinkel-Messungen sollten an definierteren Pulvern unter

[62]) Näheres über die Theorie der Sinterungs- und Frittungsvorgänge siehe insbesondere in den letzten Arbeiten von G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281 (1941); **98**, 263 (1942); daselbst reiche Literaturangaben.

[63]) Vgl. A. Nádai, Handbuch der Physik von Geiger-Scheel VI, Mechanik der elastischen Körper, S. 484ff.; daselbst weitere Literatur. Ferner besonders K. Terzaghi, Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage (Leipzig—Wien 1925), wo hierhergehörige Probleme zum Teil sehr ausführlich behandelt werden.

[64]) Neuere Untersuchungen über das Schüttvolum von Metallpulvern siehe G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **98** 263 (1942).

[65]) A. Langhans, Kolloid-Z. **27**, 101 (1920). Diese wichtige Arbeit ist der Mehrzahl späterer Forscher auf diesem Gebiete völlig unbekannt geblieben.

[66]) Aus Beton-Kalender **1938**. Der Verf. dankt dem Laboratorium des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten, Berlin-Karlshorst, für freundliche Auskunft.

[67]) Dr. Griesebach (IG. Bitterfeld) machte den Verf. auf folgende hierher gehörige Erscheinung aufmerksam: Läßt man grobkörniges Gut (etwa Eierbriketts) aus einem großen Behälter mit quadratischer unterer Klappenöffnung herausfließen, so entsteht in der Mitte des gefüllten Behälters ein bis zur Oberfläche reichender Schacht mit ebenfalls quadratischem Querschnitt, der trotz des „Nachfließens" von allen Seiten seine Form annähernd beibehält bei horizontalem Absinken des Pulver-Spiegels.

Tabelle II. Natürliche Böschungswinkel bei loser Schüttung (in Grad).

Trockener Sand	30—35
Nasser Quellsand	25
Trockener Kies	35
Nasser Kies	25
Klare trockene Gartenerde	37
Feuchte Gartenerde	27
Trockener Lehmboden	40—46
Nasser Lehmboden	20—25
Trockene Dammerde	40
Nasse Dammerde	27
Nasser Steinschotter	35—40
Erze	40—45
Trockenes Kalkpulver	50
Gaskohlen	45—50
Anthrazit	27
Koks	45
Zement, Asche, Salz	40
Malz	22
Roggen	27—35
Weizen	25—28
Gerste	27
Hafer	28—38
Mais	28
Erbsen, Leinsamen, Raps	25
Bohnen	30—32
Hochschrot	40—50
Flachsschrot	50—60
Feines Mahlgut	60—65
Grobe Grieße	45—50
Feine Grieße	50—55
Dunst	55—60
Kleie	60—65
Mehl und Spitzstaub	70—80

Heranziehung der genannten und anderer Variablen erweitert werden.

Den Unterschied zwischen den Resultaten von Fließdeformationen bei festen, pulverförmigen und flüssigen Systemen zeigt schematisch Fig. 5. Die Form eines plastischen festen Körpers (man denke an Natrium oder Blei) wird nach erfolgter Deformation durch innere Kräfte bestimmt. Das Außenfeld der Schwere kann vernachlässigt werden. Die Form einer Flüssigkeit ist in einem Medium gleicher Dichte, oder aber nur bei kleinem Volum, in erster Annäherung unabhängig vom Schwerefeld (Kugel- bzw. Linsenform). Bei größerem Volum (und gegenüber Luft) deformiert die Schwerkraft die Flüssigkeit, so daß ihre Form von der des Gefäßes bestimmt wird. Zwischen diesen beiden Grenzzuständen haben wir die Pulver-Metastasen, die auch unter dem Einfluß der Schwere noch eine dieser Stase eigentümliche Gleichgewichtsform, nämlich die Kegelform, besitzt. Für diese Eigenform der Pulver sind offenkundig auch in Pulvern vorhan-

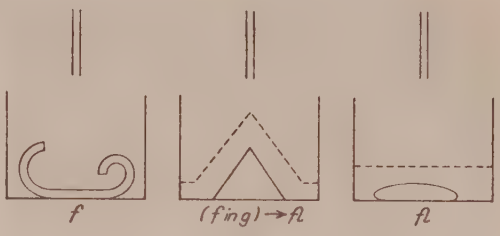


Fig. 5

dene Innenkräfte, oder besser: interkorpuskulare Kräfte, wie die von A. v. Buzágh eingehend studierte Haftfähigkeit der Pulver verantwortlich. In der Tat ist die Kegelform für ein Pulvervolum unter dem Einfluß der Schwere ähnlich charakteristisch wie die Form der abgeplatteten Linse für ein Flüssigkeitsvolum unter gleichen Umständen, freilich mit dem Unterschied, daß die Flüssigkeitslinse ihre Form nach vorübergehender Deformation wieder regeneriert, der Pulverkegel nicht oder nur unvollständig. Man kann sich diesen Unterschied zwischen Pulver und Flüssigkeit veranschaulichen, wenn man das Pulver als eine Modellflüssigkeit von sehr großen Molekülen auffaßt, deren Teilchen keine Fähigkeit zur Eigenbewegung mehr besitzen und bei denen die interkorpuskularen anziehenden Kräfte im Vergleich zu denen in einer Flüssigkeit sehr klein sind. Eine mathematische Fassung der Kräfte-Beziehungen, die für diese experimentelle Grundform von Pulvern im Schwerefeld verantwortlich sind, desgleichen die Abgrenzung dieser Beziehungen zum Fall Oberflächenspannung—Schwerkraft bei einem isolierten Flüssigkeitsvolum hat der Verf. bisher vergeblich im Schrifttum gesucht. Daß auch die Kegelform eine durch Kleinheit ihrer relativen Oberfläche ausgezeichnete Form ist, deren gesetzmäßiges Auftreten an eine Art von Pulver-Oberflächenspannung denken läßt, liegt nahe.

Je nach der Größe dieser Pulver-Haftfähigkeit haben wir einerseits z. B. sehr feine Pulver (Mehle), deren Schüttkegel nicht nur Böschungswinkel von ca. 80° (also Scheitelwinkel von nur ca. 20°) besitzen und daher praktisch mit einem Messer in Teile mit fast senkrechten Wänden zerschnitten werden können. Diese Zerlegbarkeit in fast formbeständige Teile würde also unserer obigen Definition der typischen festen Stase entsprechen. Andererseits gibt es Pulver (z. B. feinstes Schrot, Vogeldunst), die zwar bei sehr langsamem Fließen noch einen Schüttkegel erkennen lassen, der jedoch schon bei sehr geringfügiger mechanischer Beanspruchung „ausläuft". Diese

Erscheinung führt wieder zu den Ähnlichkeiten der Pulver-Metastasen mit der flüssigen Stase. Daß manche Pulver der verschiedensten Korngröße fließen, durch Rohre gedrückt und gepumpt werden können, sich hierin also wie Flüssigkeiten benehmen, ist allgemein bekannt. Das Abfließen sandigen Materials von Eisenbahndämmen, das Ertrinken in „Trieb- oder Quicksand" oder im Innern eines mit Getreide gefüllten Schiffsrumpfes, sind weitere Erscheinungen, welche die Beziehungen der Pulver-Metastasen zur flüssigen Stase demonstrieren[68]). Man kann prinzipiell ebenso von einer Pulverviskosität sprechen wie von einer Schlammviskosität. Es gibt sehr leicht fließende Pulver, wie sie z. B. in Sanduhren oder auch als Streupuder verwandt werden, in denen also die innere Haftfähigkeit klein ist, und andere, die trotz äußerst lockerer Beschaffenheit und geringer Dichte nur mit einem Anlaßwert der Schubspannung und unter größeren Drucken fließen, wie z. B. Zement, Mehl.

Dieser Anlaßwert kann, wie schon A. Langhans (loc. cit.) hervorhob, experimentell gut gekennzeichnet werden durch den Winkel, bei dem das Pulver in einem gegebenen Rohr bei Aufrichtung des Rohres zu gleiten beginnt. Dieser Winkel variiert nach Langhans in einem hölzernen Rohr von konstantem Querschnitt z. B. zwischen 25—30° (bei Getreidekörnern) und 70—80° (bei Mehl). (Bekanntlich hat A. v. Buzágh[69]) die Haftfestigkeit monokorpuskularer Pulverschichten unter Flüssigkeiten ebenfalls durch Bestimmung des Winkels gemessen, bei dem die Pulverschicht zu gleiten begann.)

Im Falle des Kohlenstaubes ist diese Frage der Pulverviskosität, des Anlaßwertes usw. wichtig nicht nur wegen der Bewegung größerer Pulvermengen zu Transportzwecken, sondern auch wegen der Bewegung kleinerer Mengen z. B. durch Düsen beim Kohlenstaubmotor. Weniger bekannt ist vielleicht die Tatsache, daß man durch Mischung zweier Pulver ein Gemenge erhalten kann, dessen Viskosität keineswegs in der Mitte der Einzelviskositäten liegen muß, sondern analog Flüssigkeitsgemischen Minima oder Maxima der Viskosität, praktisch der Streufähigkeit, zeigen kann (P. G. Unna)[70]).

Einen hübschen Unterschied zwischen Schlämmen und Pulvern fand R. Auerbach[71]) beim Einfluß mechanischer Behandlung (Vibration) während des Fließens. Während Schlämme in einem auf einem Vibrator befindlichen Viskosimeter um so schneller fließen, je größer die Schwingungsamplitude ist (thixotropes Verhalten), verhalten sich trockene Pulver gerade umgekehrt; die Durchflußgeschwindigkeit nimmt stark ab mit zunehmender Amplitude. —

Daß hier nur eine oberflächliche Skizze der Pulver-Metastasen gegeben wurde, und daß ein eingehenderes Studium dieser Zustände ebenso wünschenswert wie interessant ist, sei nachdrücklich hervorgehoben. Über die in den letzten Jahren immer wichtiger gewordenen chemischen Reaktionen pulverförmiger Körper vgl. u. a. J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938); die zusammenfassenden Arbeiten von G. F. Hüttig, loc. cit.; ferner F. Skaupy, Kolloid-Z. **98**, 92 (1942) usw.

c) (g in fl) $\begin{matrix} \nearrow \text{g} \\ \rightarrow \text{fl} \\ \searrow \text{fl} \end{matrix}$; Schäume[72]). Zerteilungen von Gasen können sowohl in einem flüssigen wie in einem festen Dispersionsmittel auftreten. Drittens kann dieses Dispersionsmittel selbst sich in einer Metastase fl → f befinden, wie wir dies etwa bei einem Gelatineschaum vor uns haben. Die Mannigfaltigkeit ist also sehr groß. Ferner müssen wir unterscheiden zwischen räumlich verdünnten Systemen (g in fl), die wir Gasdispersionen nennen, und räumlich konzentrierten Systemen, den eigentlichen Schäumen, bei denen das Dispersionsmittel volumgemäß nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtvolumens ausmacht, und im Grenzfall nur in Form von flüssigen bis festen Filmen von minimaler Dicke (+ den zugehörigen „Zwickelvolumina") auftritt. Wir betrachten hier nur die bekanntesten Fälle, wie Seifenschaum, Eiweißschaum, Saponinschaum usw., die also aus der Zerteilung von Gasen in einem zunächst zweifelsfrei flüssigen Dispersionsmittel entstehen, wobei allerdings die Frage, ob diese flüssige Stase bei der Schaumbildung bestehen bleibt oder metastasisch z. B. als gelati-

[68]) Weitere Beobachtungen über Fließen sandartiger Massen vgl. Forchheimer, Z. Österr. Ing.-Vereins **34**, 111 (1882); **35**, 103 (1883); Salomon, Z. Ver. Dtsch. Ing. **30**, II, 498 (1886) (zitiert nach O. Lehmann, loc. cit.); die ältere Literatur auf diesem Gebiete bis 1920 findet sich praktisch vollständig gesammelt bei A. Langhans, loc. cit.

[69]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105, 203 (1930); **52**, 46 (1930) usw.

[70]) Pincus-Unna, Mschr. prakt. Dermatologie **47**, 341 (1908); ferner Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **25**, 223 (1919).

[71]) R. Auerbach, Kolloid-Z. **82**, 24 (1938).

[72]) Vgl. die Arbeiten von Wo. Ostwald, A. Siehr, W. Mischke, K. Hoffmann, H. Peter sowie Literatur über Schäume in den letzten Bänden der Kolloid-Z.

nierender Film in die feste Stase übergeht, offen gelassen werden soll.

Je nach der räumlichen Konzentration des dispersen Anteils können solche Schäume fließen oder stehen. Fließende Schäume zeigen Strukturviskosität[73]), aber je nach der Konzentration auch mehr oder minder scharf definierte Anlaßwerte der Schubspannung, desgleichen Fließelastizität. Bei steigender Bläschenkonzentration treten die elastischen Eigenschaften immer stärker in den Vordergrund, und ein konzentrierter Schaum ist zu einer ganz erstaunlich großen Speicherung von mechanischer Energie befähigt, so daß er in gewissen technischen Fällen geradezu als ein „Druckspeicher" oder als eine „Volumfeder" wirken kann[74]). Ein konzentrierter Schaum kann Formbeständigkeit und Schneidbarkeit neben plastischer Deformierbarkeit wie ein fester Körper zeigen. Ganz abnorm, d. h. weder bei Flüssigkeiten, noch bei normalen festen Körpern zu beobachten, ist die starke und weitgehend lineare, gleichzeitig reversible Abhängigkeit des Schaumvolums vom Druck. In dieser Hinsicht verhält sich ein Schaum also am ähnlichsten einem Gase. Andererseits ist bei nicht zu hohen Schaumsäulen die Zunahme des Seitendruckes mit der Höhe eine lineare Funktion dieser Höhe. Dies entspricht wiederum dem Verhalten einer normalen Flüssigkeitssäule. Schäume sind ferner schlechte Wärmeleiter, d. h. bessere Isolatoren als ihre Bestandteile in massivem Zustande.

Noch verwickeltere (und interessantere) Verhältnisse finden wir bei Schäumen von der Struktur (g + f in fl), also z. B. bei den Flotationsschäumen, bei denen feste Teilchen in den Schaumwänden eingebettet sind und natürlich ebenfalls zu den mechanischen Eigenschaften des ganzen Systems beitragen.

Über Schäume im kritischen Gebiet fl → g vgl. Abschn. 23.

d) (fl in fl) → f; raumkonzentrierte Emulsionen. Sehr ähnlich Schäumen verhalten sich konzentrierte Emulsionen, z. B. von nur partiell mischbaren Flüssigkeiten. Der von L. Rhumbler eingeführte Ausdruck „Spumoidstruktur" (vgl. oben Abschn. 10) bezieht sich in erster Linie auf den Fall solcher Emulsionen von Plasmakolloiden. Allgemein findet man bei der Entmischung zweier z. B. bei höherer Temperatur völlig mischbarer Flüssigkeiten beim Abkühlen, besonders bei bestimmten Mischungsverhältnissen, Anomalien verschiedenster Art im Sinne der Metastase fl → f. Kritische Flüssigkeitsgemische normaler Flüssigkeiten zeigen nicht nur ein Viskositätsmaximum (J. Friedländer, V. Rothmund u. a.), sondern auch ausgesprochene Strukturviskosität[75]), die den beiden Einzelkomponenten völlig fehlt. Schwefelschmelzen zeigen bei dem bekannten Viskositätsmaximum, in dem eine Entmischung in die zwei flüssigen Modifikationen S_μ und S_λ erfolgt, nicht nur Strukturviskosität, sondern auch Fließelastizität. Ähnliches gilt für den Übergang isotrop → anisotrop mancher mesomorpher Schmelzen (flüssiger Kristalle). D. Vorländer[76]) beschreibt Fälle, in denen dies Viskositätsmaximum bei dieser Entmischung — bisher allerdings meist als „Phasen-Umwandlungspunkt" aufgefaßt — so steil verläuft, daß die Flüssigkeit während dieser Umwandlung vorübergehend fast „erstarrt". Fig. 6 und 7 geben zwei Beispiele dieser Art[77]). Stahlschmelzen zeigen bei ca. 1700° ähnliche Erscheinungen usw.

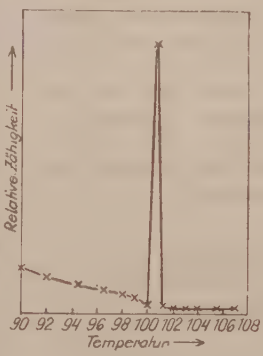


Fig. 6

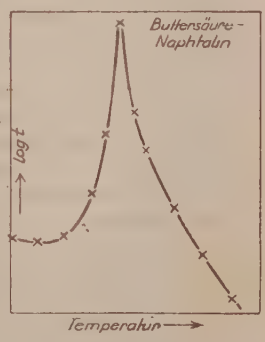


Fig. 7

Auch hier kann durch Einführung kleinster fester Teilchen eine weitere Verschiebung im Sinne fl → f erfolgen. Bekannt sind z. B. die sog. „armierten Emulsionen" von S. U. Pickering[78]) aus Öl in Seifenlösung + Kalk oder basischen Metallsulfaten, die bis zu 99 Proz. Öl enthalten

[73]) Wo. Ostwald und H. Malss, Kolloid-Z. **63**, 305 (1933); J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **27**, 161 (1931).

[74]) Vgl. z. B. A. Siehr, Kolloid-Z. **77**, 27 (1936); **78**, 156 (1938); **85**, 70 (1939). Auch an die Verwendung von Schäumen als Reifenfüllung sei zu erinnern, eine Anwendung, die hauptsächlich wegen der geringen Stabilität flüssiger Schäume praktisch bisher undurchführbar war.

[75]) Wo. Ostwald und H. Malss, Kolloid-Z. **63**, 61, 192, 305 (1933).

[76]) D. Vorländer, Z. Kristallogr. **79**, 18 (1931).

[77]) Entnommen Wo. Ostwald, Z. Kristallogr. **79**, 248 (1931), woselbst weiteres über diese Anomalien gesagt wird.

[78]) S. U. Pickering, Kolloid-Z. **7**, 11 (1912).

und dabei so fest sein können, daß sie in Würfelform zerschnitten werden können.

23. Metastasen fl⇄g. Ein Vergleich der mechanischen „Deformierbarkeiten" von Flüssigkeiten und Gasen ist nicht so einfach wie im Falle fest—flüssig, weil der Begriff des Geschwindigkeitsgradienten, wie er für die Deformation von festen und flüssigen Körpern kennzeichnend ist, nicht ohne weiteres auch auf die Deformation von Gasen anwendbar ist. Man bedenke die große Rolle, welche die leichte Kompressibilität der Gase sowie die Querbewegungen der Gasmoleküle bei der Geschwindigkeitsverteilung spielen gegenüber dem viel einfacheren Verhalten der (relativ) inkompressiblen Flüssigkeiten[79]). Zwar gilt experimentell in einem mittleren Druckintervall das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz auch bei Gasen, so daß man hier wie bei Flüssigkeiten z. B. annähernd parabolische Stromprofile nicht nur rechnerisch erwarten, sondern sogar experimentell demonstrieren kann[80]). In den anderen Druckgebieten ist die Art der Strömung vermutlich aber so verschieden von der einer normalen Flüssigkeit, daß wir uns zur Kennzeichnung und zum Vergleich vorläufig der experimentellen Maßzahl des Deformationswiderstandes, allgemein also der Größe η, bedienen wollen. Wir finden für diese innere Reibung von Gasen, falls wir das ganze experimentell zugängliche Druckgebiet berücksichtigen, folgende Besonderheiten:

1. Bei sehr verdünnten Gasen (freie Weglänge groß gegenüber Gefäßdimensionen) wächst η proportional mit dem Druck;

2. Bei Drucken zwischen etwa 1 mm Hg und 1 Atm. ist η unabhängig vom Druck (Maxwellscher Satz)[81]).

3. Bei stark verdichteten Gasen (z. B. 40 bis 115 Atm.; freie Weglänge klein gegenüber den Gefäßdimensionen) wächst η wiederum mit dem Druck, wie beifolgende Figur nach Messungen an CO_2 von E. Warburg und Babo zeigt (rechter Ast).

Zusammenfassend ergibt sich also die in Fig. 8 skizzierte Abhängigkeit des Wertes von η

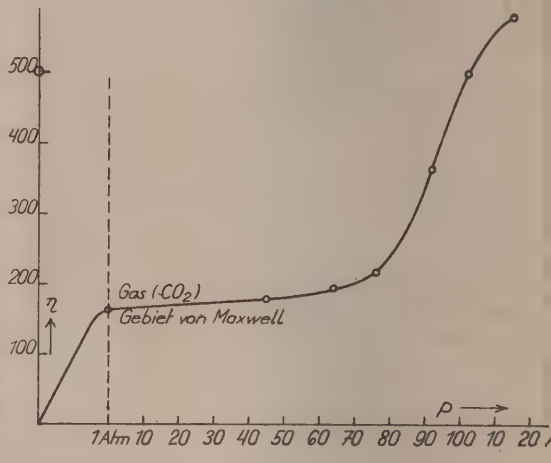


Fig. 8.

bei zunehmendem Druck. Bekanntlich zeigen auch manche Flüssigkeiten bei zunehmendem Druck ein ansehnliches Steigen der Viskosität (Bridgman u. a.), so daß in dieser Hinsicht Gase und Flüssigkeiten sich gleichartig verhalten. Der hier viel interessantere, aber viel schwierigere Vergleich der Funktion $d\bar{v}/dx$, τ für Gase und Flüssigkeiten steht noch aus. Über unzweifelhafte Viskositätsanomalien im kritischen Übergangsgebiet fl—g vgl. w. u. in diesem Abschnitt.

Fragt man nun nach Metastasen fl⇄g, also nach Übergangszuständen zwischen typischen flüssigen und gasförmigen Stasen, so findet man in der Tat eine ganze Anzahl bisher wissenschaftlich heimatloser Systeme in einem derartigen Zwischenzustand. Bekannter sind dabei die Metastasen g → fl, also solche Zwischenzustände, bei denen der Gascharakter überwiegt. Beispiele solcher Metastasen finden wir bei Nebeln und Rauchen, schweren Dämpfen (evtl. zusammen mit Nebeln, z. B. bei Teernebeln), Wolken, Rauchringen, in besonders schöner Ausprägung bei den kritischen Verflüssigungserscheinungen

[79]) Vgl. über die Bewegungsvorgänge, Viskosität usw. von Gasen die Handb. Wien-Harms, **8**, 2, K. Przibram, S. 621ff.; Geiger-Scheel, **7**, J. Ackeret, S. 289ff.; L. Prandtl, Handwörterbuch der Naturwiss. **4**, 558; eine neuere, besonders die Meßmethoden ausgezeichnet zusammenfassende Arbeit: R. Wobser und Fr. Müller, Kolloid-Beih. **52**, 165 (1941).

[80]) Siehe K. Przibram, Physik. Z. **27**, 830 (1926).

[81]) Die Unabhängigkeit des μ von p kommt nach der kinetischen Theorie durch die Kompensation zweier entgegengesetzt wirkender Vorgänge innerhalb eines größeren Druckbereiches zustande (vgl. z. B. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik **1**, S. 117): Einerseits wächst die Anzahl der sich störenden Molekel mit dem Druck (der Gasdichte), andererseits nimmt die freie Weglänge gleichzeitig und damit die Gelegenheit zur Störung ab. Nur in einem Intervall mittlerer Drucke ist diese gegenseitige Kompensation quantitativ, so daß experimentell eine Unabhängigkeit vom Druck gefunden wird, obschon zwei entgegengesetzte Druckabhängigkeiten vorliegen. Über analog entstehende Kompensationsunabhängigkeiten physikalisch-chemischer Eigenschaften z. B. von der Teilchengröße vgl. Wo. Ostwald, Dispersitätsvariable und -invariable Eigenschaften, Kolloid-Z. **33**, 300 (1923).

der Gase. Metastasen von der Art fl → g finden sich ebenfalls im kritischen Gebiet bei den sog. „quellenden Flüssigkeiten", d. h. bei Gasdispersionen, Gasliquidosolen, verdünnten flüssigen Schäumen usw. [Bei raumkonzentrierten Schäumen haben wir die komplexe Metastase (g + fl) → f; vgl. w. u.]

Daß Nebel, schwere Dämpfe usw. auch im Laboratoriumsversuch eine Oberflächenspannung, in der Form eines zuweilen überraschend scharfen Meniskus in einem Kapillarrohr gegenüber einem leichteren Gas zeigen können, beschreibt schon J. D van der Waals[82]), der sogar die Meinung vertritt, daß diese Spannung „nicht nur bei Flüssigkeiten besteht, sondern auch bei allen sogenannten Gasen" Von N Barbulescu[83]) ist dieser Gedanke einer Oberflächenspannung von Gasen und Dämpfen theoretisch weiter entwickelt worden Er findet zunächst Zunahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur (umgekehrt wie bei Flüssigkeiten) bis zu einem Maximum in der Nähe des kritischen Punktes. Beim Ausströmen z. B. von schweren Teernebeln aus einem Rohr kann man in der Tat einen durchaus begrenzten, also eine Art von Oberflächenspannung zeigenden „Nebelstrahl" beobachten, der sich auch am Boden oder in einem Gefäß wie eine Flüssigkeit ausbreiten und letzteres anfüllen kann. Von besonderem Interesse wäre es, wenn man an einem solchen Dampfstrahl Rayleigh'sche Wellen beobachten bzw. erzeugen könnte. Sehr schöne Fließerscheinungen, ja sogar ausgesprochene „Tropfenbildung" von Chlorammonrauch in Luft oder in CO_2, Rauchkugeln, ihr Sinken in CO_2 und ihre spontane Teilung in kleinere Kugeln beschreiben A. Thiel und R. Abegg[84]). Selbstverständlich handelt es sich hier nicht um Systeme in thermodynamischem Gleichgewicht, was ihr Auftreten offenbar nicht verhindert. Bekannt sind ferner die durch Wirbelbewegungen entstehenden Rauchringe, wie sie Boscha u. a. untersucht haben. Räuchfäden, darunter sogar spiralige, beschreibt M. Copisarow[85]).

Von besonderem Reiz für jeden Physikochemiker, der sich noch als Naturforscher fühlt, sind die durch Kondensation von Wasserdampf an sich bewegenden korpuskularen Ladungen entstehenden Wilson'schen Nebelfäden. Mit der schon historischen methodischen Bedeutung dieser Nebelfäden zum Nachweis des radioaktiven Zerfalls, der Isolierung, ja der Atomzertrümmerung, ist das Interesse an diesen wunderbaren Erscheinungen aber nicht erschöpft. Diese „fibrillaren Wolken" — wie der Kolloidforscher sie nennen würde — sind selbst an sich von solcher Eigenart, sie zeigen ähnlich wie die Flüssigkeitsfäden die Begrenztheit so zahlreicher anscheinend gesicherter physikalischer Begriffe, daß der Verfasser es verstehen würde, wenn ein Fachgenosse ein ganzes wissenschaftliches Leben mit dem intensiven Studium dieser Gebilde zubrächte, trotz des physikalisch-chemischen Makels, daß es sich auch hier wieder nicht um „Gleichgewichte" handelt. Über die Formenvielfalt, die feinere Struktur, Entstehen und Vergehen u. a. Eigenschaften dieser Nebelfäden unterrichtet in Bildern von teilweise aufregender Schönheit der 1940 erschienene Atlas typischer Nebelkammerbilder von W. Gentner, H. Maier-Leibnitz und W. Bothe (Berlin 1940). Es sei erlaubt, vorliegende Arbeit auch mit einem Bild aus diesem Atlas zu schmücken, wobei als verwandte Erscheinung zwei Photographien von Flüssigkeitsfäden (alkoholische Tusche auf Wasser) nach A. E. Wright[86]) daneben gestellt sei (Fig. 9 und 10). In beiden Fällen haben wir gleichzeitig Difformations- und Aggregations-Metastasen vor uns.

Allgemein bekannte Beispiele von Metastasen g → fl in dreidimensionaler Entwicklung sind die atmosphärischen Wolken[87]). Entscheidend für ihre zuweilen sehr lange Existenzdauer und für das Verständnis ihrer Formen ist der Umstand, daß diese aerodispersen Massen in einem Medium schweben, dessen Dichte nur wenig verschieden ist von ihrer eigenen. Geradeso wie ein sehr großes Volum Paraffinöl in einem gleich dichten Gemisch von Wasser—Alkohol Kugel- oder Linsen-Form annimmt, die sich schon bei äußerst geringen Deformationskräften reversibel ändert, ebenso können die aerodispersen Massen der Wolken erst in der annähernd gleich dichten Atmosphäre die ihnen eigene Oberflächenspannung unter Ausbildung von Kapillarformen zur Geltung bringen. Daß für die viel studierte „Morphologie der Wolkenformen" nicht nur die van der Waals'schen Oberflächenspan-

[82]) J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2. Auflage (Leipzig 1899), 33ff.

[83]) N. Barbulescu, Physik. Z. **31**, 48 (1930).

[84]) A. Thiel und R. Abegg, Physik. Z. **4**, 129 (1903).

[85]) M. Copisarow, Kolloid-Z. **54**, 257 (1931).

[86]) A. E. Wright, Proc. Roy. Soc. London B **92**, 118 (1921); A **112**, 212 (1926); **114**, 576 (1927); **125**, 587 (1929). Ausführliches Referat mit Bildern siehe Kolloid-Z. **54**, 93 (1931).

[87]) Vgl. z. B. das ausgezeichnete Übersichtswerk von R. Süring, Die Wolken, 2. Auflage (Leipzig 1941); daselbst reiche Literatur.

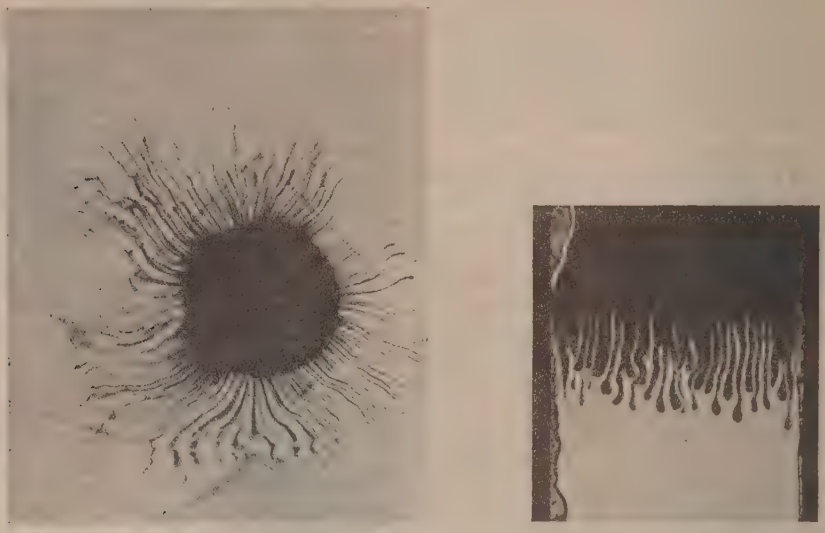


Fig. 9

Fig. 10. Aufnahme von P. M. S. Blackett und D. S. Lees.

nungskräfte verantwortlich sind, sondern außerdem elektrostatische Kräfte, ferner Deformationen durch Luftströmungen und Luftschichtungen aller Art, ändert nichts an der Tatsache, daß wir hier Gebilde haben, die gleichzeitig Eigenschaften der Gas- und Flüssigkeitsstase zeigen. Neben den zahlreichen bekannteren Wolkenformen (Cumulus, Cirrus usw.) seien genannt die „Quellwolken" (mit starker Volumvariabilität), die „Netzwolken" (entstanden durch sich kreuzende Strömungen), die zuweilen sogar „schraubenförmigen Nebelwalzen", und insbesondere die Helmholtz'schen „Wellenwolken", die an der Grenze von Temperatur- und Windsprüngen entstehen, und deren Wellenlänge in Abhängigkeit von der Größe dieser Sprünge und anderen Größen bekanntlich berechnet werden kann (vgl. Süring, loc. cit.). Auch über höchst interessante Laboratoriumsversuche mit Tabakrauch zum modellmäßigen Studium der Entstehung solcher Wolkenformen vgl. Süring, loc. cit. S. 82.

Auch hier finden wir, daß diese Aggregations-Metastasen gleichzeitig auch Dispersions-Metastasen sind. Auf die Zugehörigkeit von Nebeln, Wolken usw. zu den nichtmolekularen Dispersionen wurde schon in Band **1** dieser Zeitschrift (1907) vom Verfasser anläßlich der Aufstellung der Systematik disperser Systeme hingewiesen. In Band **8** (1911) veröffentlichte P. Pawlow eine auch heute noch lesenswerte Studie über die „Anwendung der thermodynamischen Theorie der dispersen Systeme auf Hydrometeore". Erst viel später (1929) und ohne auf diese Veröffentlichungen Bezug zu nehmen, wurden diese Beziehungen zwischen Wolkenkunde und Kolloidwissenschaft erneut ausführlich entwickelt von A. Schmauss und A. Wigand[88]) und sind seitdem auf diesem Gebiete vielleicht häufiger zitiert als weiter vertieft worden. Folgende Übersichtstabelle von R. Süring (loc. cit.) orientiert über die Dimensionen der Strukturelemente der hier in Frage kommenden Dispersions-Metastasen.

Tabelle III. Dispersions-Metastasen atmosphärischer Dispersoide.

Wasserdampf-Molekel	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm
Kleinionen	$7 \cdot 10^{-8}$ cm
Großionen (Kondensationskerne)	10^{-6} bis 10^{-5} cm
Höhenrauch	$< 10^{-5}$ cm
Dunst	10^{-4} cm
Wolkentropfen	10^{-4} bis 10^{-3} cm
Regentropfen	10^{-2} bis 10^{-1} cm
(kolloide Dimensionen: etwa	$5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ cm)

[88]) A. Schmauss und A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid (Braunschweig 1929).

Viel im Laboratorium untersucht, aber bisher noch stark diskutiert, d. h. noch wenig verstanden, sind die Erscheinungen im kritischen Gebiet fl → g. Die hier auftretenden Erscheinungen sind bekanntlich so eigenartig, daß man wiederholt in der Literatur Beschreibungen wie „ungefähr gasförmiger Zustand" usw. findet. Eine neuere Diskussion von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus gab der Verfasser vor einigen Jahren[89]). Nur kurz zusammengefaßt sei, daß es außer dem homogenen und heterogenen Übergang auch noch den dispersen Übergang fl → g gibt, der im kritischen Gebiet das Maximum seiner Ausbildung erfährt. Ferner können Flüssigkeiten und Gase sich zu zweierlei grundsätzlich verschiedenen Systemen vereinigen, zu Systemen g in fl (Gasdispersionen, Schäume) und zu Systemen fl in g (Nebel). Die grundsätzliche Verschiedenartigkeit zeigt sich u. a. in der Unmischbarkeit von Schaum und Nebel gleicher Zusammensetzung, so daß beide Stasen lange Zeit koexistent sein können, was das bekannte Fortbestehen erheblicher Dichteunterschiede in diesem Gebiet erklärt. Nebel können sedimentieren, Gasdispersionen aufrahmen, so daß raumkonzentrierte Mittelschichten von „größter Reibung", von „hochgradiger Elastizität", von „kautschukähnlicher Beschaffenheit" usw. auftreten, wie aus den bekannten Versuchen mit Probekügelchen variabler Dichte hervorgeht. Daß diese Systeme bei genauerer Messung Strukturviskosität (und außerdem Fließelastizität)[90]) zeigen würden, erscheint sicher. Bläschen zerstäuben nach Rayleigh unter Bildung kolloider Tröpfchen, die mit Geschwindigkeiten fortgeschleudert werden, die nur eine Dezimale kleiner sind als die mittleren Geschwindigkeiten von Gasmolekülen, so daß sich beim Übergang Schaum → Nebel zu dem molekularen Dampfdruck noch ein Zerstäubungsdruck hinzuaddieren kann. Umgekehrt kann bei der Koagulation eines Nebels wegen Abnahme der Anzahl kinetischer Einheiten theoretisch eine Druckverringerung erfolgen. Damit erscheinen labile irreversible Zustände realisierbar, die auf dem sog. nicht realisierbaren Kurventeil der van der Waals'schen Kurve liegen usw. (Weiteres siehe die zitierte Arbeit des Verfassers.)

[89]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **64**, 50 (1933); daselbst Literatur. Vgl. auch neuere Beobachtungen unter ähnlichen Gesichtspunkten bei W. Swietoslavski, Kolloid-Z. **86**, 145 (1939).

[90]) Über typische Fließelastizität z. B. von Schwefelschmelzen, Gummiarabikum usw., vgl. Wo. Ostwald und H. Malss, Kolloid-Z. **63**, 305 (1933); Wo. Ostwald, R. Auerbach, J. Feldmann, V. Trakas, H. Malss, Kolloid-Z. **67**, 211 (1934).

24. Metastasen f → g sind bisher in dreidimensional entwickelten Systemen nicht bekannt. Man kann sich auf keine Weise — bisher — vorstellen, wie zwischen den Endgliedern der Reihe f → fl → g Übergangserscheinungen auftreten sollten, die nicht über die flüssige Stase hinweggehen. Auch ein kritischer Punkt f → g, etwa bei der Sublimation, ist nicht bekannt, und auch bei Einbeziehung etwa der pulverförmigen Stase, phänomenologisch nur schwer vorstellbar. Denn wenn man auch folgern darf, daß ein sublimierbares Pulver bei zunehmend feinerer Zerteilung und gleichzeitig steigender Temperatur infolge der ebenfalls zunehmenden thermischen Bewegung der Strukturelemente immer „gasähnlicher" wird, so wird man doch dazu annehmen müssen, daß die gleichzeitig erfolgende Unordnung und die Verringerung der anziehenden Kräfte die Teilchen zunächst einmal in den Zustand überführt, den wir als flüssige Stase bezeichnen, so daß auch auf diesem Wege der flüssige Zustand als Übergangszustand auftritt. Selbst wenn man theoretisch die Möglichkeit zuläßt, daß die Amorphisierung schneller erfolgt als die Verflüssigung, so bleibt zunächst noch die Tatsache bestehen, daß ein einwandfreies experimentelles Beispiel für diesen Zwischenzustand fester Pulver → Gas bisher nicht bekannt geworden ist. Aber auch für den Fall, daß ein solches Beispiel bei Einschaltung des dispersen Zustandes gefunden würde, darf nicht übersehen werden, daß der pulverförmige Zustand ja selbst schon eine Metastase f → fl ist, so daß auch auf diese Weise der flüssige Zustand sich wieder einschalten würde.

Es trägt nur dazu bei, den Begriff der Metastasen und seine Zweckmäßigkeit schärfer herauszuheben, wenn sich derartige Einschränkungen ergeben. Sie zeigen, daß es sich bei dem Begriff der Metastasen nicht um einen nur formalistischen, sondern um einen aus der Erfahrung erwachsenen und von ihr begrenzten Begriff handelt, so wie dies für jeden vernünftigen naturwissenschaftlichen Begriff kennzeichnend ist.

25. Aggregations-Metastasen bei Filmen, Fäden und Grenzschichten. Die Definitionen der klassischen Aggregationsstasen beziehen sich von vornherein nur auf dreidimensional entwickelte Volumina, und zwar sowohl im alten Sinne, dem zufolge Stase = Phase gesetzt wird, als auch in dem hier vertretenen neuen Sinne, gemäß dem Stase nicht gleich Phase ist. Es bedeutet eine erhebliche Erweiterung des Begriffes der Aggregations-Stasen, falls man ihn auch auf den physikalisch-chemischen Zustand von difformen Systemen oder gar von Grenzschichten anwenden will. Daß es sich hier um eine keineswegs selbstverständliche Erweiterung handelt, ist freilich der Mehrzahl der Autoren, die z. B. von festen, flüssigen und gasförmigen Filmen sprechen, nicht bewußt geworden. Wir haben also zunächst die Frage zu stellen, inwieweit der Inhalt der oben Abschn. 20 gegebenen Definitionen bestehen bleibt, wenn wir sie auf Dimensions-Metastasen der genannten Art anwenden.

Zunächst besteht natürlich kein Zweifel darüber, daß es typisch feste und flüssige Filme, Fäden und Grenzschichten gibt. Besonders bei Betrachtung dickerer Filme und Fäden, ferner symmetrisch gebauter Filme (bei denen beide Flächen an gleiche Medien grenzen), können alle oben genannten Kennzeichen der klassischen Aggregat-Stasen wiedergefunden werden. Schwieriger wird aber die Beurteilung, wenn es sich um zunehmend dünnere, im Grenzfalle um die sog. „monomolekularen"[91]) Filme und Fäden[92]) handelt, und besonders dann, wenn die Filme asymmetrisch gebaut sind, wie bei den bekannten Spreitungsfilmen unlöslicher Stoffe auf Wasser[93]). In noch höherem Maße ergeben sich Schwierigkeiten bei der Kennzeichnung des Aggregatzustandes der in der Regel stets asymmetrisch gebauten Grenzschichten. Wir wollen diese Frage an den in den letzten Jahren so vielfach untersuchten Spreitungsfilmen diskutieren, um an diesen besonders interessanten Beispielen zu demonstrieren, daß auch hier der Begriff der Metastasen sich gleichsam zwangsläufig ergibt.

Daß auch Spreitungs- oder Adsorptionsfilme elementare Eigenschaften fester und flüssiger Stasen aufweisen können, ist bereits von Agnes Pockels mit einer einfachen, in der Folge immer wieder als neu beschriebenen (oder irrtümlich H. Devaux zugeschriebenen) Methode gezeigt worden. Bestäubt man den Film mit Talkum und

---

[91]) Da zur experimentellen Kennzeichnung eines „monomolekularen" Filmes auch die angrenzenden Molekülschichten der Nachbarmedien gehören, stellen streng genommen „trimolekulare" Schichten den äußersten Grenzfall dar.

[92]) Daß es auch monomolekulare Fäden gibt, wurde vom Verf. mehrfach hervorgehoben, z. B. Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 393 (1935); daselbst frühere Arbeiten.

[93]) Übersichten über Filmforschung siehe E. Heymann, Kolloid-Z. **57**, 81 (1931); N. K. Adam, ibid. 125; **61**, 168 (1932); Physics and Chemistry of Surfaces 2. Auflage (Oxford 1938); M. Marcelin, Oberflächenlösungen (Dresden—Leipzig 1933); Kolloid-Beih. **38**, 177 (1933); E. F. Rideal, Surface Chemistry, 2. Auflage (Cambridge 1930); D. G. Dervichian, Ann. Physique (XI. série) **8**, 361 (1937); R. Brill, Z. Elektrochem. **44**, 459 (1938) usw.

bläst ihn tangential an, so verschiebt sich der Abstand der Staubteilchen auf einem flüssigen Film, bleibt jedoch bestehen (trotz möglicher Verschiebung im ganzen) auf einem festen Film. Beim starken Zusammenschieben eines Saponinfilms bemerkt man Kräuselung, beim gleichen Versuch mit einem Ölsäurefilm Abscheidung von Tropfen (H. Devaux). Palmitin- und Stearinsäure geben — in diesem Sinne — bei Zimmertemperatur feste, bei höherer Temperatur flüssige Filme. Die niedrigen Glieder einer homologen Reihe bilden flüssige, die höheren feste Filme usw.

Bei näherem Studium zeigen sich aber nicht zu übersehende Differenzen zu dem Verhalten normaler flüssiger und fester Stasen. So ist zunächst bemerkenswert, daß die Filmviskosität[94]) eines auch in Masse flüssigen Stoffes um viele Dezimalen höher zu sein pflegt als die Viskosität des Stoffes im Volum. Dies würde dem Verhalten einer dreidimensionalen Flüssigkeit unter außerordentlich hohem Druck entsprechen. Der wahre Grund für diese große Differenz ist indessen ein anderer (s. w. u.). Ob das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz bzw. die Unabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit vom Schergefälle (innerhalb eines Filmes?) gilt, erscheint noch zweifelhaft[95]). Bei Filmen höhermolekularer Stoffe oder gar von Proteinen tritt ziemlich sicher Strukturviskosität auf. Vor allen Dingen nimmt aber die Viskosität flüssiger Filme bemerkenswerterweise ab mit zunehmender Konzentration des filmbildenden Stoffes innerhalb des Films, im völligen Widerspruch zum Verhalten normaler Lösungen (M. Joly). Im Gegensatz hierzu steigt bei den sog. mesomorphen Filmen (Dervichian) die Film-Viskosität symbat mit der Konzentration. Dasselbe gilt natürlich für gelatinierende Filme.

Feste Filme im obigen Sinne, wie sie etwa von Pepton, Saponin usw. erhalten werden, zeigen zwar ausgesprochene Elastizität, jedoch ist eine irreversible plastische Verformung (nicht nur eine Verbiegung), wie sie für die Mehrzahl fester Körper kennzeichnend ist, bisher anscheinend nicht beschrieben worden. Im übrigen ist ja Elastizität allein nicht mehr ein ausschließliches Kennzeichen der festen Stase, wie oben gezeigt wurde.

Sehr gezwungen erscheint insbesondere die Anwendung der klassischen Definition der gasförmigen Stase auf Filme, Fäden und Grenzschichten. Die Kennzeichen eines Gases sind mehr noch als die Kennzeichen fester und flüssiger Körper mit dem Volumbegriff verbunden. Ein „gasförmiger" Film, zumal ein solcher in dem übertragenen Sinne, wie er in der neueren Filmforschung auf gewisse Filme unlöslicher Stoffe auf Wasseroberflächen gebraucht wird (s. w. u.), verdankt seine Beobachtbarkeit und Abgrenzung zunächst ganz anderen Kräften als ein Gasvolum, insofern als im ersteren Falle nicht Gefäßwände, sondern Adsorptionskräfte verschiedener Art seine Existenz in erster Linie bestimmen. Einem „gasförmigen" und insbesondere einem gleichzeitig „monomolekularen" Film fehlt vor allem die freie Beweglichkeit seiner Strukturelemente in allen drei Richtungen des Raumes, wie sie für Gase und Flüssigkeiten charakteristisch ist. Sind die adsorbierten Teilchen noch beweglich, so müssen sie sich doch vorzugsweise innerhalb der Adsorptionsschicht bewegen, etwa in Form einer zweidimensionalen Brown'schen Bewegung, wie diese bei größeren Teilchen direkt beobachtet werden kann. Oder aber sie werden vorzugsweise Rotations- bzw. Kreiselbewegungen [D. Radulescu[96])] ausführen unter Einstellung einer bevorzugten Achse normal zur Oberfläche. Zwar wächst nach M. Joly (loc. cit.) die Film-Viskosität bei „gasförmigen" Filmen umgekehrt wie bei „flüssigen" mit steigender Konzentration, was also wieder dem Verhalten dreidimensionaler Gase entsprechen würde. Dagegen ist die unbegrenzte Mischbarkeit der Gase bei Adsorptionsschichten, in denen die Gasmoleküle z. B. im Sättigungszustand alle aktiven Punkte besetzt halten, wieder nicht vorhanden.

Daß eine Übertragung der klassischen Begriffe f, fl und g auf difforme Systeme und Grenzschichten zu Schwierigkeiten führt, wird von zahlreichen Fachgenossen anerkannt. Nur findet man hier zwei entgegengesetzte Standpunkte: Einige Fachgenossen betonen ernsthaft diese Schwierigkeiten und heben die Differenzen hervor. So sagt beispielsweise D. Radulescu (loc. cit.) von den Adsorptionsschichten, daß sie „weder als Gas noch als Flüssigkeitsschichten betrachtet werden dürfen — sondern besser einem festen Körper als einer Flüssigkeit gleichzustellen sind". Umgekehrt findet J. Langmuir offenbar ein besonderes Vergnügen daran, die Adsorptionsschicht eines Gases an einem kristallisierten Adsorbens als „ein zweidimensionales kristallines Gas" zu bezeichnen[97]). Ja das Vergnügen dieses Autors an Paradoxen geht so weit, bei ge-

[94]) Über Methoden zu ihrer Messung vgl. besonders M. Joly, Kolloid-Z. **89**, 26 (1939); daselbst fast vollständiges Schriftenverzeichnis über Filmviskosität.

[95]) Siehe M. Joly, loc. cit.

[96]) D. Radulescu, Kolloid-Z. **98**, 34 (1942).

[97]) J. Langmuir, Z. angew. Chem. **46**, 719 (1933).

wissen Filmen von langkettigen Fettsäuren die obere, zur Luft gekehrte Seite als „eine flüssige Phase mit denselben Eigenschaften wie Paraffinöl in Masse", die untere Seite mit den Karboxylgruppen aber als „einen gasförmigen Film" zu apostrophieren[98]). Diese Duplex-Filme Langmuir's sind also „oben flüssig, unten gasförmig". Ganz gewiß zeigen solche asymmetrisch gebauten Filme wesentliche Verschiedenheiten auf Ober- und Unterseite[99]). Zu ihrer Kennzeichnung aber den scharf definierten und auf seinem Gebiet so überaus fruchtbaren Phasenbegriff zu — gebrauchen, erscheint dem Verfasser als eine ad absurdum führende Inflation des klassischen Begriffes[100]).

26. Allgemein ergeben sich zwei Unterschiede zwischen den Aggregations-Stasen von dreidimensionalen Körpern einerseits, difformen Systemen und Grenzschichten andererseits als besonders wichtig. Die Struktur letzterer Systeme wird beherrscht — und zwar um so mehr, je dünner Filme, Fäden und Grenzschichten sind — von dem Orientierungsprinzip von Hardy-Langmuir-Harkins. Filme, Fäden und Grenzschichten sind durch äußere Kraftfelder mehr oder weniger geordnete Systeme, und zwar bezieht sich diese Ordnung keineswegs nur auf feste, sondern auch z. B. auf „flüssige" und „gasförmige" Filme, Grenzschichten usw., wie voranstehendes Zitat von J. Langmuir demonstriert. Wir haben aber in den oben Abschn. 20 gegebenen Definitionen der Aggregations-Stasen aus wohl überlegten Gründen ausdrücklich darauf verzichtet, das Auftreten von Ordnungserscheinungen als wesentliches Kennzeichen der festen, geschweige denn der flüssigen oder gasförmigen Stase anzusehen. Noch weniger können wir nicht durch innere Kräfte bewirkte, also autonome Ordnungserscheinungen, sondern durch äußere Kräfte bewirkte, also akzidentelle Ordnungserscheinungen als charakteristisch für die Aggregations-Stasen ansehen.

Orientierte Filme und Grenzschichten sind ferner Gebilde, die im Gegensatz zu normalen dreidimensionalen Stasen unter dem beherrschenden Einfluß eines äußeren Kraftfeldes stehen, des Feldes nämlich, das ihre orientierte Struktur hervorgerufen hat[101]). Die Orientierung von Einzelteilchen ist die Folge lokaler verschiedener starker Anziehungskräfte zwischen den Grenzmedien und bevorzugten Stellen des Teilchens, bei fibrillaren Teilchen also z. B. von Kopf oder Schwanz. Diese Anziehung kann z. B. zur Erklärung der abnorm hohen Filmviskosität herangezogen werden. Desgleichen kann man sich vorstellen, daß ursprünglich auf dem Wasser liegende Teilchen sich bei Konzentrationserhöhung aufrichten und damit zu freierer Kreiselbewegung nach D. Radulescu fähig werden, womit man die Abnahme der Viskosität mit steigender Konzentration erklären könnte[102]).

Es handelt sich also um sehr spezielle Zustandsformen, bei denen von vornherein außer den Aggregationsformen f, fl und g (die das Resultat überwiegend autonomer Kräfte sind) äußere oder akzidentelle Kräfte eine wesentliche Rolle spielen. Es handelt sich aber zugleich auch noch um Stasen mit gewissen Ordnungserscheinungen, die für das Bestehen dieser Stasen ebenfalls notwendig und kennzeichnend sind. Es wäre vom Standpunkt der Systematik auch berechtigt, die difformen und methorischen Stasen nicht im Kapitel „Aggregations-Metastasen", sondern im

[98]) J. Langmuir, J. chem. Physics **1**, 756 (1933).

[99]) Eine neuere Übersicht über solche Duplex-Filme siehe R. Brill, Z. Elektrochem. **44**, 459 (1938).

[100]) Diese Inflation des Phasenbegriffes führt schließlich auch zu der Frage des „Aggregatzustandes" von Einzelmolekülen selbst. Obschon bekanntlich P. du Heen, J. Traube u. a. von „Fluidonen, Gasonen", d. h. von Molekülen sprachen, in die hinein sie die Eigenschaften der Aggregations-Stasen projizieren wollen, liegt hier offenbar eine Verwechslung mit dem Begriff der inneren Beweglichkeit eines Moleküls vor. Letztere kann bestimmt variieren, wenn man einerseits an ein Benzolmolekül, andererseits an eine Hauptvalenzkette mit Seitenästen denkt. Desgleichen kann ein relativ starrer Molekülkopf einen lebhaft beweglichen Molekülschwanz haben. Beim Versuch, sich die Struktur dieser Zweiphasen-Filme näher vorzustellen, kommt auch z. B. Adam (loc. cit., 2. Aufl., S. 66ff.) zu Betrachtungen über die verschiedene Beweglichkeit der Molekülteile und zur Annahme z. B. von „kontinuierlichen, chaotischen (!), oszillatorischen Bewegungen" der langen CH_2-Schwänze. Das ist zwar eine trivial erscheinende, dagegen erheblich objektivere Beschreibung als die nur scheinbar tiefsinnige Feststellung, das Molekül sei an einem Ende „fest", am anderen „gasförmig", bzw. eine Hauptvalenzkette sei in ihrer Längsachse „fest", in ihren Seitenästen „flüssig" [K. H. Meyer, Z. Elektrochem. **45**, 211 (1939)], was schließlich gar zu dem Versuch führt, ein einzelnes Molekül als aus zwei nicht mischbaren „Phasen" bestehend anzusprechen. Gewiß — auch die Wissenschaft kann vergnügliche, z. B. paradoxe „Phasen" haben. Wissenschaftliche Paradoxa sind aber wie bizarre Erzstufen. Auch sie müssen schließlich eingeschmolzen werden, und ihr Gehalt entspricht keineswegs immer ihrem aufsehenerregenden Äußern.

[101]) Dem „zweidimensionalen kristallinen Gas" von Langmuir wird „der kristalline Charakter durch das darunter befindliche Gitter verliehen"; J. Langmuir, loc. cit., S. 725.

[102]) Weitere Einzelheiten über die inter- und übermolekularen Strukturen von Filmen vgl. die angeführten Zusammenfassungen.

nächsten Kapitel über „Ordnungs-Metastasen" zu behandeln. Wir haben den vorliegenden Platz gewählt, um den Anschluß an die bisher übliche Systematik insbesondere der Filme beizubehalten.

Es erscheint für die weitere Entwicklung dieses Forschungsgebietes vorsichtiger und letzten Endes fortschrittlicher, die klassischen Begriffe f, fl und g möglichst wenig auf den Aggregationszustand von Filmen, Fäden und Grenzschichten anzuwenden oder doch nur in einwandfreien Fällen wie etwa bei einem festen Saponinhäutchen, das sich wie Seidenpapier knittern läßt. Statt dessen können wir auch hier mit Vorteil den Begriff der Metastase verwenden und von den Aggregations-Metastasen der Filme, Fäden und Grenzschichten sprechen.

27. Um aus der großen Vielfalt der hier vorliegenden Metastasen eine kleine Gruppe konkreter Beispiele zu geben, sei im folgenden an Hand von schematischen Bildern eine kurze Übersicht des mechanischen Verhaltens der wichtigsten bisher bekannten Filme unlöslicher (oder wenig löslicher) Stoffe auf Wasser vorgeführt.

Bekanntlich breiten sich diese Filme bei geeignet hoher Temperatur spontan aus und werden durch eine Gegenkraft wieder verkleinert. Man spricht bedauerlicherweise durchweg vom „Filmdruck", obschon diese Kraft die Dimensionen dyn/cm und nicht dyn/cm² hat. Eine Kraft ersterer Art nennt man bekanntlich eine Spannung, und der Ausdruck „zweidimensionaler Druck" ist ebenso unglücklich wie etwa der Ausdruck „zweiseitiges Dreieck"[103]). Tatsächlich hat diese expansive Filmspannung[104]) oder einfacher vielleicht: Spreitungsspannung dieselben Dimensionen wie die kontraktive gewöhnliche Oberflächenspannung, so daß beiderlei Spannungen addiert und subtrahiert werden können.

Diese Spreitungsspannung kann bekanntlich seit dem Vorgang von A. Pockels, M. Marcelin, J. Langmuir, N. K. Adam u. a. durch geeignete Vorrichtungen gemessen, die Spreitung aufgehalten und durch seitliches Zusammenschieben wieder (teilweise) rückgängig gemacht werden. Für dies Verhalten ist die Funktion zwischen A, der Filmfläche, und F, der Film-Spreitungsspannung, besonders kennzeichnend, ähnlich wie die Funktion zwischen D und τ charakteristisch war für die festen und flüssigen Stasen sowie ihre Metastasen. In den schematischen Kurven von Fig. 11 ist eine Anzahl solcher charakteristischer F, A-Diagramme vorgeführt, und zwar erscheint als Abszisse die Filmfläche A bzw. der Querschnitt eines molaren Films in Å², als Ordinate die Spreitungsspannung F in dyn/cm.

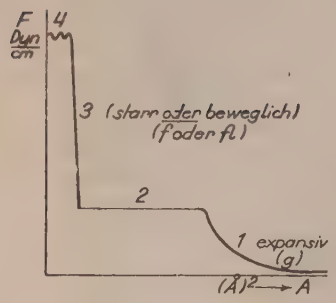
Wir finden im Schrifttum feste, flüssige, gasförmige, kollabierte, kondensierte, flüssig-expandierte, gasförmig-expandierte, mesomorphe Spreitungsfilme, ferner molekular- und mizellardisperse Filme. Bild 1 in Fig. 11 zeigt eine stark schematisierte Zusammenfassung der einfachsten Fälle.

Bei 1 — also im Gebiete sehr kleiner Spannungen und großer Flächen — haben wir die sog. „gasförmigen" Filme, deren F, A-Diagramme ungefähr die Form einer Hyperbel zeigen. Wir wollen im folgenden statt von einem „gasförmigen" von einem „expansiven"[105]) Film sprechen, und diese Filmstase mit dem Buchstaben „e" bezeichnen. Die Strukturelemente des Films sind am weitesten entfernt voneinander und liegen nicht scharf orientiert, vielmehr flach auf der Trägerfläche. Bei 2 haben wir den Film im Zustande bzw. im Vorgange der Kondensation. Man nimmt an, daß in diesem seltsamen Gebiet, in dem also die Fläche bei konstantem Druck ganz verschiedene Werte annehmen kann, oder in dem der Film ohne nennenswerten Kraftaufwand vergrößert oder verkleinert werden kann, zwei Filmarten gleichzeitig nebeneinander bestehen, der expansive und der noch zu besprechende kondensierte Film. Man findet optisch (ultramikroskopisch, durch Messung der elliptischen Polarisation usw.) wie durch Potentialmessungen große Inhomogenitäten bzw. stark verschiedene Werte an nebeneinander liegenden Stellen des Films. Bei einer bestimmten größeren Spannung bleibt im Gebiete 3 nun umgekehrt die Filmfläche fast konstant bei weiterer Zunahme von F. Es bedarf sehr erheblicher Kräfte, um die Filmfläche weiter zu verringern; wir erhalten die kondensierten Filme, die sowohl „fest" als auch „flüssig" sein können, ohne daß dieser Unterschied etwa in der aufsteigenden Kurven im grundsätzlich zum Ausdruck käme. Wir wollen im folgenden statt von „festen" von „starren" Filmen (abgekürzt: r = rigid) und statt von „flüssigen" von „be-

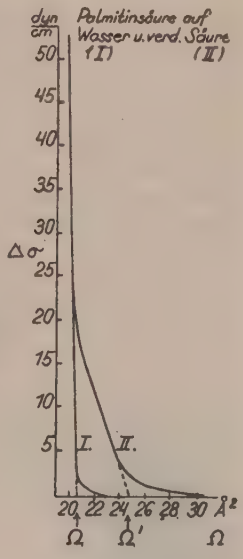
[103]) Auf diese vom Verf. schon mehrfach gemachte Bemerkung antwortet N. K. Adam in der 2. Auflage seines Buches (loc. cit., S. 22, Anm.), daß man ja auch von „elektrischem Druck" (?) und von „politischem" und „moralischem" Druck spreche, die überhaupt keine Dimensionen hätten. Die Kritik bezöge sich nicht auf „Physik", sondern nur auf „Nomenklatur". Der Verf. meint, daß umgekehrt die Entgegnung von Adam hier nicht diejenige eines Physikers ist.

[104]) Es gibt auch eine kontraktive Filmspannung, z. B. bei Palmitinsäure auf 0,1 Proz. HCl; vgl. J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1874 (1917).

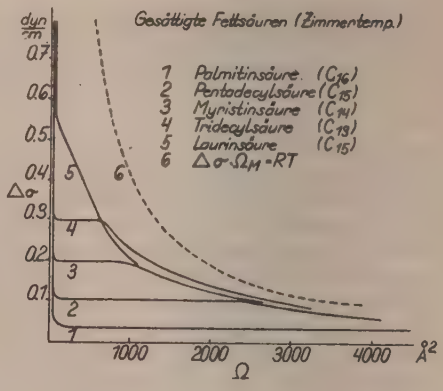
[105]) Nicht „expandiert".



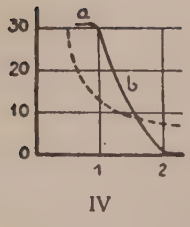
I



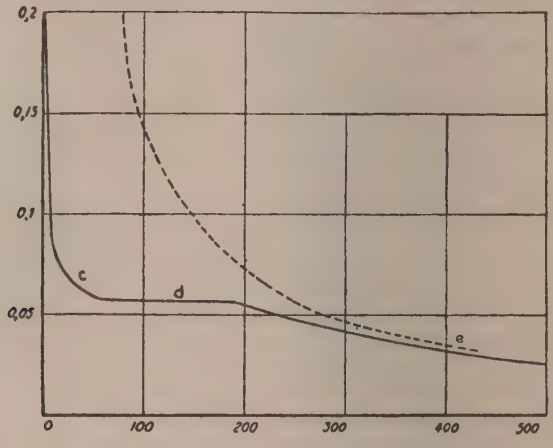
II



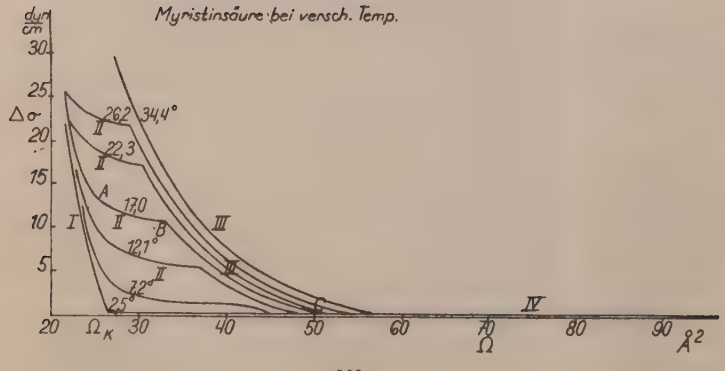
III



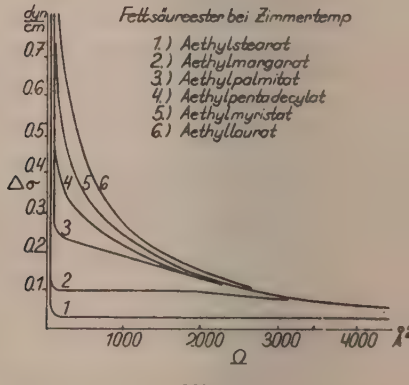
IV



V



VI



VII

Fig. 11

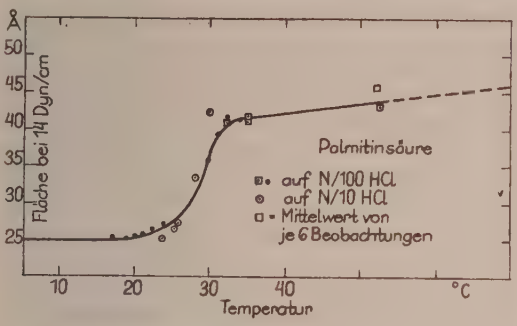


Fig. 11. VIII

weglichen" Filmen (abgekürzt: m = mobil) sprechen*). Während bei dreidimensionalen Systemen bekanntlich flüssige und gasförmige Stasen mehr Gemeinsamkeiten haben als flüssige und feste, ist es hier also gerade umgekehrt. Die Strukturelemente des Filmes stehen hier in beiden Fällen in dichter „monokorpuskularer" Packung auf der Trägerfläche. Im Gebiet 4, also bei noch höheren Spannungen und bei engster Zusammenschiebung des Films, bemerkt man bei festen Filmen eine Kräuselung bzw. die Abscheidung von Schollen, bei flüssigen Filmen die Abscheidung von Tropfen. Die Film-Stase geht über in die Volum-Stase.

Die nebenstehenden Bilder in Fig. 11 geben nun etwas genauere Auskunft über das wirkliche experimentelle Verhalten realer Spreitungsfilme. Die Bilder sind so angeordnet, daß links das Verhalten bei großen Spannungen und kleinen Flächen, rechts das Verhalten bei kleinen Spannungen und großen Flächen wiedergegeben wird. Bild II zeigt bei dem klassischen Fall der Palmitinsäure einmal eine fast lineare und fast senkrechte aufsteigende Kurve auf Wasser, eine deutlich gekrümmte Kurve auf verdünnter Säure. Es gibt zahlreiche Fälle, in denen diese Krümmung noch viel ausgesprochener ist[106]). Ähnlich wie bei dreidimensionalen festen und flüssigen Körpern haben wir ganz verschiedene „Kompressibilitätskurven", wobei die Größenordnung der Volum- bzw. Flächenabnahme pro dyn/cm² bzw. pro dyn/cm ungefähr dieselbe ist[107]). Durch Verlängerung des geradlinigen Astes bis zur Abszisse oder durch Extrapolation auf $F = 0$ erhält man bekanntlich nach J. Langmuir den „Eigenflächenbedarf pro Molekül" usw.

Wie erwähnt, kann man aus diesen Kurven nicht einen Unterschied zwischen starren und beweglichen Filmen entnehmen. Auch gibt es, wie besonders H. Zocher und Stiebel[108]) hervorheben, unzweifelhaft alle Zwischenstadien einschließlich des gallertartigen auch bei Filmen. Bei der Einstellung der Filmfläche beobachten wir zuweilen Verzögerungen, also Hysterese (Marcelin), wie sie bei Flüssigkeiten mit Strukturviskosität, Fließelastizität usw. oft beobachtet werden. Wir können also auch mit dem Auftreten von Metastasen $r \rightarrow m$ bei Filmen rechnen. Über „Schmelzpunkte" bei Filmen vgl. weiter unten.

Bild III zeigt umgekehrt das Verhalten bei sehr großen Filmflächen und entsprechend kleinen Spannungen. Während Bild II einen Ausschnitt der Beziehung F, A im Gebiete bis zu 50 dyn/cm, aber nur bis 30 Å² gab, haben wir hier ein Gebiet unterhalb 1 dyn/cm, dagegen bis zu 4000 Å². Hier ist das Gebiet der typischen expansiven Filme. Die gestrichelte Gerade gibt die Kurve eines idealen „zweidimensionalen Gases" wieder. Man sieht eine gewisse Annäherung der Filmkurven an diese ideale Kurve[109]), doch zeigen wieder beim klassischen Beispiel der Palmitinsäure die folgenden Bilder IV und V nach Marcelin, daß die oft zu lesende Angabe, für expansive Filme gälte die Gasgleichung, in dieser allgemeinen Form nicht richtig ist. Bild IV zeigt, wie die theoretische Kurve die beobachtete bei kleineren Flächen sogar schneiden kann.

Bild VI und VII zeigen die Filmstasen, die von N. K. Adam als „flüssig-expandierte" und als „gasförmig-expandierte" Filme bezeichnet wurden. Man beachte, daß die ersteren wieder bei großen Spannungen, die letzteren bei kleinen beobachtet werden. Statt des horizontalen Kondensationsgebietes laut Bild I, das sich normalerweise weit in das Gebiet großer Flächen erstreckt, haben wir in Bild VI zwei annähernd hyperbelförmige Kurven, besonders bei niedrigen Temperaturen. Wir hätten also eine zweifache Filmstase $e_1 + e_2$, falls wir das ganze Gebiet kurz kennzeichnen wollen. Diese Filmstase wird sehr häufig beobachtet, ja kann vielleicht als die allgemeinste Form angesehen werden, von der aus nicht nur die Schemakurve Bild I mit annähernd horizontalem Mittelstück, sondern auch die Mehrzahl der anderen Kurventypen graphisch als Spezialfälle abgeleitet werden können. Das Verhalten der Filme in Fig. VII, der „gasförmig-expandierten" Filme Adam's, zeichnet sich von dem der gewöhnlichen expansiven Filme (Bild III) vor allem dadurch aus, daß die Kurven eine stetige, wieder annähernd hyperbolische Krümmung über das ganze Druck- und Flächengebiet zeigen; es gibt keinerlei Diskontinuitäten mehr und der expansive Charakter dieser Filme ist extrem entwickelt. Man könnte sie als „e^*" symbolisieren. Daß solche Filme sich nicht zur Bestimmung molarer Filmflächen usw. eignen, ist offensichtlich. Auch ergibt der Vergleich mit den Gasgesetzen hier keine bessere Annäherung als bei den normalen expansiven Filmen[110]).

Bild VIII zeigt die verwickelte keineswegs einer Schmelzpunkts-Dilatation, d. h. also einer „Phasenänderung" entsprechende, allmähliche Zunahme von A in einem bestimmten Temperaturintervall, und erst dann einen annähernd geradlinigen schwachen

*) Der Ausdruck „starr" statt „fest" wird bereits von zahlreichen Forschern verwendet, z. B. von A. Lottermoser, H. Wislicenus, G. F. Hüttig und anderen.

[106]) Vgl. N. K. Adam, Kolloid-Z. **57**, 132, Fig. 4 (1931).

[107]) E. Heymann, loc. cit., S. 88.

[108]) H. Zocher und Stiebel, Z. physik. Chem. **147**, 401 (1930)..

[109]) Noch „bessere" Beispiele siehe bei N. K. Adam, loc. cit.

[110]) Auf die mannigfaltigen, noch sehr widerspruchsvollen strukturtheoretischen Vorstellungen zum näheren Verständnis dieser Filmstasen kann hier nicht eingegangen werden; vgl. besonders Heymann und Adam, loc. cit.

Anstieg, wie ihn Gase nach dem Gay Lussac'schen Gesetz, allerdings mit größerer Steigerung, zeigen würden.

Zusammenfassend kennen wir bisher also starre, bewegliche und expansive Filme bzw. Film-Stasen, abgekürzt die Film-Stasen: r, m, e, sowie die Spezialfälle: $e_1 + e_2$ und e*. Es gibt zweifellos auch Übergangszustände, z. B. $r \rightarrow m$, und vermutlich noch weitere Film-Stasen mit noch anderen mechanischen Eigenschaften. Es ist durchaus nicht eine axiomatische Erkenntnis der physikalischen Chemie, daß alle in der Natur vorkommenden Systeme entweder fest oder flüssig oder gasförmig sein müssen, aber sonst nichts. Die Bezeichnungen fest, flüssig und gasförmig sollten nur in Grenzfällen benutzt werden, da diese Begriffe auf difforme Systeme um so weniger anwendbar werden, je größer der Difformationsgrad ist. Noch bedenklicher erscheint die Anwendung des Begriffes „Phase" auf diese Systeme. Es soll nicht bestritten werden, daß auch bei Filmen diskontinuierliche Zustandsänderungen auftreten können (man vergleiche die Knickpunkte in Fig. 11, Bild VIII), so daß in diesen Fällen der unglückliche, weil widerspruchsvolle Ausdruck: „zweidimensionale oder Film-Phase" eine gewisse Berechtigung zu haben scheint. Indessen ist noch niemals gezeigt worden, daß z. B. die Gibbs'sche Phasenregel auch für Filme gilt, ja der Verfasser kennt nicht einmal einen Versuch zu ihrer Prüfung, trotzdem der Ausdruck Filmphase in Hunderten von Arbeiten gebraucht wird. Es erscheint durchaus möglich, daß für zwei- und eindimensionale (fadenförmige) „Phasen" ganz andere Regeln gelten, und es ist eine besonders interessante Frage, ob in letzteren Fällen statt des Euler'schen Körpersatzes etwa planimetrische Sätze die mathematischen Analoga liefern würden. Noch unbekannter sind die Regeln für Gleichgewichte zwischen Volum-, Film- und Faden-Phasen.

Die junge Filmforschung sollte sich in Zukunft arteigene Begriffe schaffen und sich nicht mit der unbesehenen, eigentlich schon ein wenig trivialen Übertragung alter, für andere Erscheinungsgebiete aufgestellter Begriffe auf ihr eigenes Gebiet begnügen. Wenn die Theorie eines neuen Gebietes Paradoxa am laufenden Band liefert, so ist das ein sicheres Zeichen dafür, daß die Zeit reif ist, sich von den „Analogien" zu emanzipieren und nun die „Eigengesetzlichkeiten" des Gebietes herauszuarbeiten.

VII. Ordnungs-Metastasen.

28. Fast so alt wie die Heraushebung der klassischen Aggregations-Stasen ist die Unterscheidung zwischen kristallisierten und amorphen Stoffen[111]). Auch hier hat das Bedürfnis nach möglichst strenger und eindeutiger Begriffsbildung dazu geführt, aus einer kontinuierlichen Erscheinungsreihe nur besonders auffällige Glieder herauszuheben, und die Zwischenglieder so gut als möglich auf die beiden Grenzbegriffe zu verteilen, oder aber als „abnorm" aus dem Gesamtbild der physikalischen Chemie fortzulassen. Der feste Kristall auf der einen Seite, die amorphen oder isotropen Flüssigkeiten und Gase auf der anderen, wurden in Gegensatz zueinander gestellt, und ein Körper mußte entweder das eine (kristallisiert, anisotrop) oder das andere (amorph, isotrop) sein. Fand man z. B. feste Körper wie Glas ohne die Kennzeichen der kristallisierten Stase, so wurden sie als Flüssigkeiten von abnorm großer Viskosität angesprochen. Als umgekehrt F. Reinitzer und O. Lehmann ihre bekannte Entdeckung machten, stand die Mehrzahl der Vertreter der klassischen physikalischen Chemie diesen Befunden zunächst nicht nur fremd gegenüber, sondern bemühte sich, die Erscheinungen auf „Verunreinigungen" zurückzuführen, entsprechend einem allgemeinen psychologischen Gesetz über die Reaktion der Chemiker gegenüber allzu radikalen wissenschaftlichen Neuheiten. Auch heute, nach mehr als 40 Jahren, sind die Fachgenossen über den Platz, den z. B. die kristallinen Flüssigkeiten im Gesamtbild der physikalischen Chemie einnehmen sollen, noch keineswegs in völliger Übereinstimmung, und das verdienstliche Unternehmen P. P. Ewald's[112]), das „Wesen" dieser Erscheinungen durch ein schriftliches Symposium und eine Zusammenstellung der Ansichten der hier besonders interessierten Forscher „endlich" zu klären, ist nach einer dem Verfasser privat geäußerten Meinung des Herausgebers „eigentlich verlaufen wie das Hornberger Schießen". Eine auch nur annähernde Einigung über den Platz dieser Systeme im Gesamtbild der physikalischen Chemie wurde nicht erzielt.

Die Beantwortung der uns besonders interessierenden Frage: Gibt es auch Metastasen zwischen kristallisiert und amorph? — hat mit zweierlei Schwierigkeiten zu kämpfen: Mit der Verschiedenheit der Definitionen, welche verschiedene Forscher dem Begriff des kristallisierten Zustandes geben, und im besonderen mit der Ver-

[111]) Geschichtliches mit vielen interessanten Zitaten siehe besonders bei O. Lehmann, Kristall. Flüssigkeiten (Leipzig 1904).

[112]) Siehe das Sonderheft der Z. Kristallogr. über flüssige Kristalle, (A-) **79**, 1 ff. (1931).

schiedenheit der Auffassungen über den notwendigen oder nicht notwendigen Zusammenhang zwischen kristallisiertem und festem Zustand. Es wird sich zeigen, daß man zum versöhnlichen Ausgleich dieser zuweilen sehr scharf einander gegenübergestellten Auffassungen wieder einen allgemeineren, allerdings schon lange fälligen und auch schon mehrfach benutzten Begriff braucht.

29. Um einen möglichst gedrängten Überblick über die erwähnten verschiedenen Definitionen von kristallisiert, fest usw. zu erhalten, benutzen wir das bekannte Verfahren, Begriffe graphisch durch Kreise, Polygone usw. darzustellen. Begriffe wie solche Polygone können sich einschließen, berühren, überdecken usw. Gemäß diesem Verfahren haben wir als die wichtigsten Definitionen die in folgendem Schema (Fig. 12) dargestellten Fälle:

Bild I gibt die älteren, der unmittelbaren Anschauung entsprechenden Begriffe wieder: f und kr sind miteinander eng verknüpft, jedoch ist kristallin nur ein Sonderfall, der „vollkommenste" Fall eines festen Körpers[113]). Jeder Kristall ist ein fester Körper, aber nicht jeder feste Körper ist kristallisiert.

Bild II zeigt die Definitionen, die sich nach Entstehung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten bzw. der Phasenlehre entwickelten, und wie sie mit betonter Schärfe besonders von G. Tammann, K. Schaum u. a. vertreten wurden. f ist nicht nur ein Sonderfall, sondern stets = kr. Es besteht eine wirkliche Gleichung f = kr, die also auch rückwärts gelesen werden kann: Jeder Kristall ist ein fester Körper. Der Übergang der Ungleichung f > kr in die Gleichung f = kr war ein zwar unbewußt erfolgter, indessen begrifflich geradezu radikaler Schritt. Da nur kristallisierte feste Körper diskontinuierliche Zustandsänderungen zeigen, waren bzw. sind auch nur kristallisierte Körper: feste Phasen. Flüssigkeiten sind wie Gase definitionsgemäß amorph, d. h. isotrope Phasen.

Selbstverständlich war in dieser klassischen Einteilung kein Platz für die flüssigen Kristalle und kristallinischen Flüssigkeiten Lehmann's. Bild III zeigt das Gesamtbild nach den Anschauungen, wie sie O. Lehmann etwa 1903 entwickelte. Es gibt sowohl feste als auch flüssige „Kristalle" sowie alle möglichen Zwischenstufen

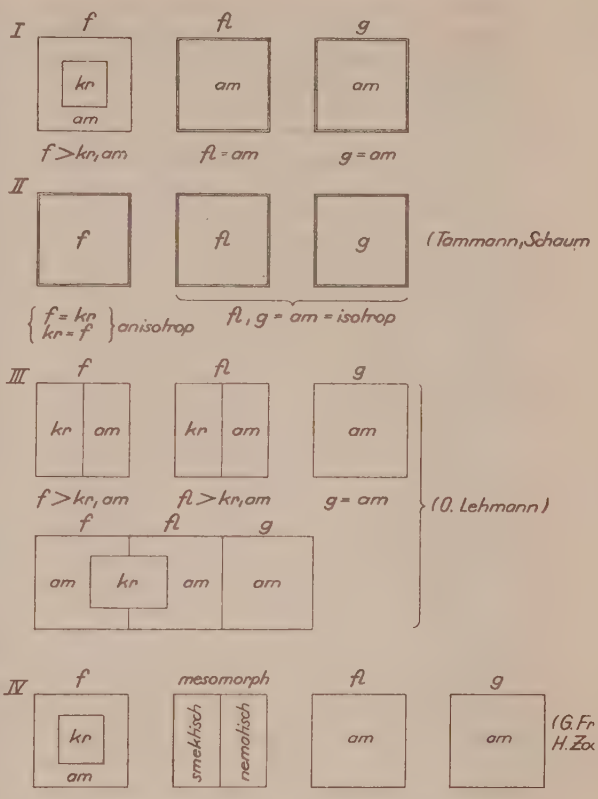


Fig. 12

zwischen fest und flüssig (bzw. zwischen der Schärfe und Größe der Anlaß-Schubspannung τ), Zwischenstufen, die amorph oder kristallisiert sein können, die aber, falls es sich um „homogene" (lies: molekulardisperse) Systeme handelt, sich wie selbständige Phasen verhalten, sich also insbesondere diskontinuierlich umwandeln, wie R. Schenk u. a. bekanntlich zeigten. Kristallisierte Systeme können also nach O. Lehmann sowohl fest als auch flüssig sein. Umgekehrt sind nicht alle festen und flüssigen Systeme kristallisiert.

Bild IV gibt die neueren, spezialisierteren Definitionen von G. Friedel, H. Zocher u. a.[114]). Zwischen festen und flüssigen Phasen werden die „Mesophasen" (Zocher) oder die „mesomorphen

[113]) Diese Anschauung wird auch heute wieder vertreten; vgl. z. B. F. C. Frank und K. Wirtz, Naturwiss. **1938**, 697: „Ein fester Körper kann entweder ein Kristall oder ein Glas sein. — Ein idealer Kristall ist notwendig ideal fest, usw."

[114]) Schrifttum vgl. das zit. Sonderheft der Z. Kristallogr. **1931**. Ferner den neueren zusammenfassenden Vortrag von W. Kast, Z. Elektrochem. **45**, 184 (1938), sowie die kürzlich erschienene, vorwiegend vom chemischen Standpunkt aus verfaßte Monographie von C. Weygand, Chem. Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle (Leipzig 1941).

Systeme" (Friedel) eingeschaltet. Auch hier wird — insbesondere von Friedel — besonderer Wert auf die diskontinuierliche Umwandlung der einzelnen Zustände gelegt, die im einzelnen — also als individuelle Systeme — alle Übergänge zwischen fest und flüssig, also alle Metastasen f → fl zeigen können. Smektische Zustände besitzen nicht nur größere Viskosität, deutlichere Anlaßwerte von τ, größere Autonomie der Abscheidungsformen, sondern auch röntgenoskopisch erfaßbare höhere „Ordnungsgrade" als die nematischen Zustände, die den normalen Flüssigkeiten näher stehen usw. Ob es innerhalb der nematischen Zustände wiederum mehrere flüssige, diskontinuierlich entstehende Phasen gibt (nach D. Vorländer bis zu 4 flüssige Phasen), wird von Friedel bestritten.

30. Bei oberflächlicher Betrachtung würden also die mesomorphen Systeme ohne weiteres als Metastasen zwischen kr (anisotrop) und am (isotrop) angesehen werden können. Bei näherer Betrachtung ergeben sich aber doch gewisse Bedenken und Unstimmigkeiten, die zeigen, daß man erheblich weiter ausholen muß, um den großen Reichtum an experimentellen Erfahrungen auf diesem Gebiet einigermaßen zwanglos und vollständig zusammenfassen zu können. Eine solche Unstimmigkeit ist z. B. die Tatsache, daß ein Aggregat kleiner Kristalle zwar „kristallin", als ganzes System aber „isotrop" ist. Weiterhin weiß man heute auf Grund der Röntgenoskopie, daß auch ganz normale Flüssigkeiten eine „quasikristalline" Struktur besitzen[115]), während umgekehrt manche Autoren festen Körpern, wie Gläsern, eine „quasikristalline" Struktur zusprechen[116]). Typische feste Kristalle ändern ihre Feinstruktur bei Temperaturerhöhung, Änderung ihres Mischungsverhältnisses usw. keineswegs nur diskontinuierlich, also in Form einer Phasenänderung, sondern in vielen Fällen durchaus kontinuierlich bis zur völligen „Amorphisierung"[117]). Es gibt also in ein und demselben Kristall unzweifelhaft „Gitter-Metastasen". Die röntgenoskopisch nachweisbare Amorphisierung z. B. bei Temperaturerhöhung fällt durchaus nicht immer zusammen mit der Verflüssigung, also mit dem üblichen Kennzeichen einer Phasenänderung, wie Friedel besonders hervorhob[118]). Besondere Verständnisschwierigkeiten machte zunächst auch das Verhalten von „homogenen" (oder eumesomorphen; s. w. u.) und kolloiden Systemen, wie etwa den Seifen, Schwierigkeiten, die Friedel (loc. cit.) dazu führten, den kolloiden Charakter von Seifensolen überhaupt in Frage zu stellen, und D. Vorländer zu veranlassen, in seinen späteren Veröffentlichungen die Seifen aus dem Gebiet der mesomorphen Systeme einfach zu streichen, obschon er sie in früheren Publikationen mit aufzählte und beschrieb. Auch heute wird diese vom Verfasser vor mehr als 10 Jahren, wie er dachte, geklärte Frage von der Mehrzahl der beteiligten Forscher fast ängstlich umgangen oder, wie z. B. von Vorländer, mit Entrüstung als nicht diskutierbar bezeichnet[119]). Solche kolloiden Systeme treten, wie oben geschildert, besonders gern in nicht typisch fester oder flüssiger Form, also als Metastasen fl → f auf, zeigen aber z. B. je nach dem Wassergehalt optisch wie röntgenoskopisch alle Übergänge zwischen isotrop und anisotrop bis etwa zu den charakteristischen Strukturen einer biogenen Zellulosefaser. Ferner ist die Abgrenzung zwischen den homogenen mesomorphen Systemen mit „Eigendoppelbrechung"[120]) gegenüber Systemen mit „akzidenteller Doppelbrechung", wie letztere bei kolloiden Systemen besonders häufig auftritt, nicht immer leicht. Auch bei homogenen, mesomorphen Systemen sind Strukturänderungen z. B. in Grenzschichten häufig zu beobachten

[115]) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Vortrag von P. Debye, Z. Elektrochem. **45**, 174 (1938).

[116]) Nach Novacki [Z. Elektrochem. **45**, 213 (1938)] sollen bei Flüssigkeiten die Silben „quasi", bei Gläsern umgekehrt die Silben „kristallin" bei Benutzung des Wortes „quasikristallin" phonetisch oder typographisch hervorgehoben werden. Dieser Vorschlag, derartige Zwischenzustände noch auf diese Weise zu differenzieren, zeigt besonders hübsch den inzwischen metastabil gewordenen Zustand der alten Begriffe und die Notwendigkeit einer neuen Zusammenfassung.

[117]) Siehe die sehr anschauliche Schilderung solcher stetiger Gitterumwandlungen bei U. Dehlinger loc. cit. 1935), S. 147 ff., speziell Fig. 37 und 38. Ferner die zusammenfassenden Vorträge von F. Laves, G. Borelius, W. Schottky, A. Eucken, E. Jenckel u. a. anläßlich der Diskussion der Bunsen-Gesellschaft über das Thema „Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen", vorbereitet von C. Wagner, Z. Elektrochem. **45** (1939). Daselbst umfangreiche Literaturangaben. Allerdings werden hier entsprechend der Einführung im wesentlichen nur thermodynamische Gleichgewichtszustände behandelt, also wiederum nur ganz spezielle Ausschnitte aus der in der Natur vorkommenden Vielfalt hierher gehöriger Erscheinungen. Freilich hilft sich die Erfahrung hier automatisch selbst, insofern als eine ganze Anzahl der in diesen Vorträgen behandelten Erscheinungen keineswegs nicht mit völliger Sicherheit als vollständig reversible Gleichgewichte gekennzeichnet werden kann.

[118]) G. Friedel, Z. Kristallogr., loc. cit. (1931).

[119]) Siehe das zit. Sonderheft der Z. Kristallogr. (1931).

[120]) Wir gebrauchen weiter unten die bessere Bezeichnung „autonome Ordnung".

(Homöotropie, Pseudoisotropie usw.)[121]). Unter Nichtbeachtung der Tatsache, daß bei typischen mesomorphen Systemen diese akzidentelle Doppelbrechung wohl zu unterscheiden ist von der „spontanen" Doppelbrechung, pflegten manche Physikochemiker hier auch die farblose Bezeichnung „anisotrope Flüssigkeiten" zu gebrauchen, eine Bezeichnung, die O. Lehmann als eine Herabsetzung seiner Entdeckungen auffaßte. Schließlich hat man es seit jeher als eine begriffliche Härte, als eine Verzerrung des Kristallbegriffes, empfunden, das Wort „Kristall" auch auf tropfbar flüssige Systeme anzuwenden. Man verkennt durchaus das Bemühen z. B. Friedel's, hier neue, in sich weniger widerspruchsvolle Begriffe wie „mesomorph" zu schaffen, wenn man diese Bemühungen als nur von nomenklatorischer Bedeutung ansieht und darum ablehnt. Gewiß verliert man auf diese Weise propagandistisch wirksame Paradoxa. Man gewinnt aber durch saubere Begriffsbildung möglicherweise für die zunächst heimatlosen neuen Erscheinungen einen gesicherten Platz im Gesamtbild der physikalischen Chemie, was auch von einigem Wert erscheint.

31. Wir gehen aus von der Tatsache, daß die Materie nicht nur in verschiedenen Aggregations-, Dispersions-, Difformations- und methorischen Stasen auftritt, sondern auch in verschiedenen Ordnungs-Stasen. Ordnen kann man nur eine Mehrzahl von Elementen. In unserem Falle setzt die Ordnung das Vorhandensein der diskreten Diskontinuität der Materie voraus, also Atome, Molekel, Mizelle, „Blöckchen", „Inseln" usw., ferner korpuskulare, fibrillare oder laminare Strukturelemente, die in den hier interessierenden Fällen in einer oder mehreren Sorten von gleicher Beschaffenheit in größerer Zahl auftreten. Unter Ordnung selbst verstehen wir verschiedene Annäherungen an periodische, also gesetzmäßig sich wiederholende, Verteilungen der Strukturelemente in Raum und Zeit. Die Anzahl der möglichen Ordnungszustände ist größer bei anisodimensionalen als bei isodimensionalen Elementen.

Es gibt statische und kinetische Ordnungs-Stasen; Beispiele: normaler Kristall, nematische Flüssigkeit. Es gibt statisch-statistische und kinetisch-statistische Ordnungs-Stasen; Beispiele: feste Mischkristalle, deren eine Komponente nur statistisch im Grundgitter geordnet ist, oder auch unterkühlte Flüssigkeiten mit „eingefrorener" Flüssigkeitsstruktur nach Jenckel-Ueberreiter; Elektrolytlösungen oder assoziierte Flüssigkeiten mit zybotaktischen Gruppen. Es gibt Stasen verschiedenen Ordnungsgrades, wie die Reihe der Aggregations-Stasen $g \rightarrow fl \rightarrow f$ durchschnittlich zeigt. Es gibt Ordnungs-Stasen mit verschiedener Qualität der ordnenden Kräfte (z. B. homöo-, heteropolare, metallische, interionale, van der Waalssche, ferner „Gitterkräfte"[122]), und verschiedener Intensität dieser Kräfte, für welche Molkohäsion, Härte usw. annähernde Maßzahlen darstellen. Es gibt Ordnungsstasen bei chemisch einkomponentigen Systemen und bei Mischkörpern. Es gibt Ordnungsstasen in dreidimensional entwickelten Systemen, also in Volumina, aber auch in Film-, Faden- und Grenzschicht-Stasen. Es gibt Ordnungs-Stasen verschiedener Dispersität, zuweilen sogar an ein und demselben System: Primär- und Sekundär-Strukturen oder „Überstruktur-Stasen" (nicht — Phasen) im Sinne von Dehlinger. Dabei kann es sich um kohärente wie inkohärente geordnete disperse Systeme handeln: Einkristall, Mischkristall, Zeolithstruktur, Konglomerat, Pulver usw. Im idealen Einkristall haben wir eine kontinuierliche und theoretisch räumlich unbegrenzte Ordnung. Ein Kristallaggregat ist dagegen nur dispers geordnet. Nach vielfacher, d. h. sich im einzelnen noch widersprechender Ansicht und Begründung (M. v. Laue, Darwin, Ewald, Marck, Zwicky, Smekal, vor allem Balarew u. a.) besitzen Realkristalle ebenfalls eine nur disperse Ordnung, sind also „Verwachsungs-Konglomerate" (Balarew) von Blöckchen annähernd kolloider und größerer Dimensionen. Die weitere Frage, ob diese Blöckchen die eigentlichen Gleichgewichtsformen eines Kristalls sind, wird heute noch ebenso lebhaft bestritten (A. Smekal, U. Dehlinger usw.) wie bejaht (D. Balarew).

Insbesondere aber gibt es autonome Ordnungs-Stasen, bei denen die gesetzmäßige Verteilung der Strukturelemente ausschlaggebend von im Inneren des Systems gelegenen Kräften bewirkt und erhalten wird (normale Kristalle und eumesomorphe Flüssigkeiten[123]), und akzidentelle Ordnungs-Stasen, bei denen die Ordnung durch von außen ansetzende Kräfte aus-

[121]) Vgl. über die große Rolle solcher Grenzschichten den zit. Vortrag von W. Kast, loc. cit. (1939).

[122]) Auch zwischen diesen verschiedenen Arten von Gitterkräften gibt es Übergänge oder „Gittersonderlinge"; vgl. z. B. J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 18ff.; J. A. Hedvall und G. Cohn, Kolloid-Z. **88**, 224 (1939).

[123]) Über den Begriff „eumesomorph" vgl. weiter unten Abschnitt 33.

schlaggebend herbeigeführt wird[124]) (akzidentelle Doppelbrechung vieler Sole, sog. Kristallisation des Kautschuks beim Dehnen, nicht bei Abkühlung, Sichelbildung des Röntgenbildes eines Oleat-Soles beim Fließen usw.). Sodann gibt es auch Systeme, bei denen Innen- und Außenfeld von annähernd gleicher Größenordnung sind (frei hängende mesomorphe Tropfen mit Grenzschicht-Homöotropie). Schließlich aber gibt es Systeme mit Überstrukturen, in denen autonome und akzidentelle Ordnungskräfte gleichzeitig auftreten mit der Besonderheit, daß letztere Kraftfelder nicht an der Oberfläche des Gesamtsystems ansetzen, sondern an den inneren Grenzschichten der sekundären Teilchen, also als disperse akzidentelle Kraftfelder in Erscheinung treten. Es ergeben sich die z. B. in Metall-Legierungen auftretenden vieldiskutierten inneren oder dispersen Spannungen, die zu Ausweitungen und Verformungen der Korngitter usw., also zu dispersen Ordnungs-Metastasen führen können.

In dieser großen, wahrscheinlich noch unvollständigen Mannigfaltigkeit von nicht nur theoretisch möglichen, sondern experimentell wirklich vorliegenden Ordnungs-Stasen erscheinen Begriffe wie „kristallin, amorph" usw. als gänzlich überholt oder aber als Einzelfälle unter vielen anderen. Selbstverständlich besteht die Aufgabe einer Systematik der Ordnungs-Stasen auch in einer gebührenden Herausstellung der ausgezeichneten Ordnungs-Phasen, jedoch nur unter gleichzeitiger Platzanweisung auch für die zahlreichen Übergangszustände oder Ordnungs-Metastasen, die nicht weniger existent und wichtig sind.

Der Ausgangspunkt einer solchen neuen Systematik ist also der Ersatz des alten Begriffes „kristallin" durch den viel umfassenderen Begriff „geordnet". Jeder kristalline Körper ist geordnet, aber nicht jeder geordnete Körper ist kristallin. Ganz ähnlich wie der Begriff „Phase" stellt der Begriff „kristallin" oder gar „Kristall" nur einen mit ganz speziellen Eigenschaften ausgestatteten Einzelfall der in der Natur auftretenden geordneten Systeme dar. Nicht nur die Entdeckung der mesomorphen Systeme, sondern vor allen Dingen die neuere Entwicklung der Methoden zur Erforschung von Ordnungszuständen, in Front die Röntgenoskopie[125]) und Elektronoskopie, haben zu einer so erheblichen Erweiterung unserer experimentellen Kenntnisse über Ordnungszustände geführt, daß die alten Schläuche bersten mußten, so leid dies vielleicht manchen Forschern tut. Ein gegenüber Licht isotroper oder „amorpher" Körper kann dispers anisotrop sein, d. h. aus in sich geordneten Teilchen bestehen, wie etwa Mineralien, Legierungen, Aggregate, Agglomerate, Pulver usw. röntgenoskopisch zeigen. Und umgekehrt kann ein Kristall äußerlich noch seine Form beibehalten, obschon er innerlich aus weitgehend ungeordneten Teilchen besteht, also als „amorph" oder „isotrop" durch die Röntgenoskopie erwiesen wird.

32. Eine Emanzipation erscheint besonders nötig bezüglich der traditionellen Zusammenhänge zwischen Ordnungs-Stasen und den klassischen Aggregations-Stasen. Man kann vielleicht heute noch bestreiten, daß es „kristalline" Flüssigkeiten, nicht aber, daß es „geordnete" Flüssigkeiten gibt. Man kann zwar nach wie vor Schmelzpunkte, Schmelzwärmen usw. bestimmen, man kann indessen nicht mehr sagen, daß der Phasenwechsel f in fl gleichzeitig auch der Übergang zwischen kr und am (oder zwischen anisotrop und isotrop) ist, und daß die gemessenen Größen gleichzeitig maßgebend sind für Verflüssigung und Amorphisierung. Ebensowenig kann man heute noch behaupten, daß alle Phasenumwandlungen zwischen flüssigen Komponenten stets im isotropen Zustand verlaufen. Die Gleichungen Tammann's f = kr und fl = am sind in mehrfacher Hinsicht nicht mehr der Ausdruck unserer Erfahrung.

Die Beziehungen zwischen Ordnungs- und Aggregations-Stasen lassen sich widerspruchsfreier nach folgendem Schema (Fig. 13A) zusammenfassen. Wennschon man auch in Gasen das Bestehen eines primitiven rudimentären Ordnungszustandes — nämlich der räumlich-zeitlich gleichmäßigen Verteilung — behaupten kann[126]), und wenn auch im festen Körper ther-

[124]) Die Notwendigkeit der Unterscheidung einer solchen Vielfalt von Ordnungszuständen ergab sich schon anläßlich der Untersuchung der Beziehungen zwischen mesomorphen und kolloiden Systemen; Wo. Ostwald, Z. Kristallogr. (A) **79**, 222 (1931); ferner „Welt", 11. Aufl. (1937), 146ff.

[125]) Daß die Röntgenoskopie allerdings nicht immer und grundsätzlich eine empfindlichere Methode zur Feststellung von Ordnungszuständen und ihren Änderungen ist als z. B. die Methode der Doppelbrechung, hat in einer sehr bemerkenswerten Arbeit F. Rinne gezeigt: Z. Kristallogr. (A) **83**, 227 (1932). Daß schließlich auch ein röntgenoskopisch nicht geordneter fester Körper trotzdem eine einheitliche chemische Verbindung sein kann, zeigte R. Fricke am Chromhydroxyd; R. Fricke und O. Windhausen, Z. physik. Chem. **113**, 248 (1924).

[126]) Ein noch nicht im Gleichgewicht befindliches Diffusionsgemisch zweier Gase wäre offenbar weniger geordnet.

mische Bewegung der Strukturelemente (einschließlich der interessanten Rotationsbewegungen) besteht, so entspricht doch zweifellos die Reihe kinetisch statistisch → kinetisch → statisch statistisch → statisch auch im allgemeinen der Reihe der Aggregationsstasen. Ebenso wie wir in Abschnitt VI alle Übergänge in letzterer Reihe gefunden haben, ebenso werden wir hier alle Überlagerungen von kinetischen, statistischen und statischen Ordnungskräften erwarten können. Daß Ordnungs-Grad, Ordnungs-Intensität und Ordnungs-Autonomie im allgemeinen in gleicher Reihenfolge zunehmen, ist ebenfalls einleuchtend. Dagegen hat die Fähigkeit zu akzidentteller Ordnung wahrscheinlich ein Optimum bei einer mittleren Beweglichkeit der Strukturelemente. Im gasförmigen Zustande widerstrebt die allzu große thermische Beweglichkeit, im festen Zustande die Intensität der inneren Anziehungskräfte einer Ausrichtung, d. h. einer Ordnung der Strukturelemente durch mechanische, elektrische, magnetische Außenfelder.

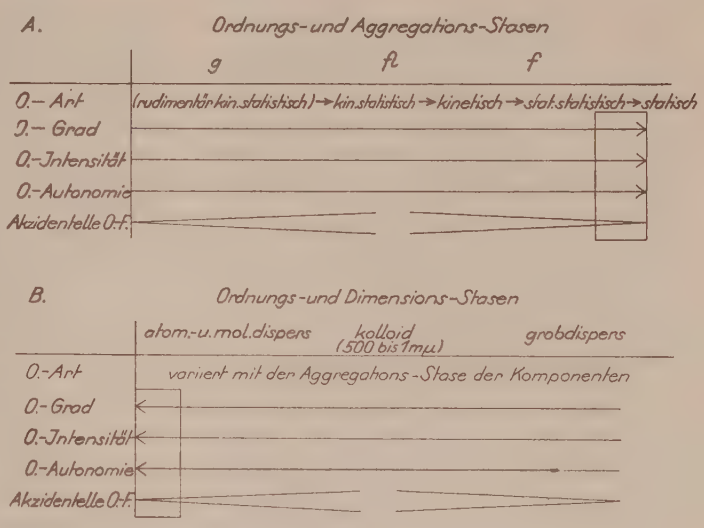


Fig. 13

Schema B zeigt gleich den entsprechenden Zusammenhang zwischen Ordnungs- und Dimensions-Stasen, wobei man zunächst an Dispersions-Stasen denken möge. Das Verhalten von Difformations- und methorischen Stasen ist im wesentlichen gleich. Hier ist besonders interessant, daß Ordnungs-Grad, -Intensität und -Autonomie zweifellos zunehmen, je höher dispers das System ist. Ein dem Ideal nahekommender Kristall ist in der Tat atom-, ion- oder molekulardispers, und zwar sowohl als einkomponentiges System wie als Mischkörper. Dagegen ist auch hier die akzidentelle Ordnungsfähigkeit optimal ausgebildet bei Systemen mittleren, also kolloiden Dispersitätsgrades, wie die große Verbreitung solcher Erscheinungen gerade bei kolloiden Systemen zeigt. Dies gilt auch für flüssige Systeme, in denen das Verschiebungsquadrat der Brown'schen Bewegung ein Maß für die Eigenbeweglichkeit der Teilchen ist.

Bekannt ist weiterhin, daß Ordnungsgrad, -intensität, -autonomie mit abnehmender Temperatur und (bei Mischkörpern) mit steigender Konzentration, d. h. räumlicher Annäherung der Strukturelemente, zuzunehmen pflegen.

Zusammenfassend ergibt sich ein Maximum des Ordnungszustandes bei statischer Ordnung höchstdisperser Strukturelemente bei möglichst niedriger Temperatur und größter Annäherung der Teilchen. Dieser Grenzfall wird durch den typischen Kristall dargestellt, der also, um dem Ideal nahezukommen, möglichst große Molkohäsion (möglichst großen Wert von τ usw.) haben und aus kleinen Molekülen, Ionen, Atomen aufgebaut sein soll. Die Folge dieser besonderen Bedingungen ist eine maximale Autonomie des Ordnungsgrades, wie sie sich in den ebenfalls charakteristischen Erscheinungen der Wachstums- und Regenerationsfähigkeit der Kristalle experimentell äußert. Man darf nicht behaupten, daß autonome Ordnung nur bei höchstdispersen Systemen auftritt. Auch zahlreiche biogene Systeme, wie etwa das Zahnbein, die Kollagenfaser usw., die infolge ihrer gröberen, aber regelmäßigen Sekundärstruktur (Textur) z. B. Formdoppelbrechung zeigen[127]), sind autonom geordnet, aber mit viel schwächeren Kräften als z. B. mit Hauptvalenzen. Bekanntlich zeigen auch diese Systeme Wachstumserscheinungen.

Diese weitgehende Autonomie des Ordnungszustandes erscheint dem Verfasser als einer der wichtigsten Bestandteile jeder sachgemäßen Definition des Kristallbegriffes. Um so auffälliger ist es, daß der Verfasser bisher vergeblich im Schrifttum nach einer Erwähnung dieses Kenn-

[127]) Siehe die Zusammenfassungen von W. J. Schmidt, Kolloid-Z. **94**, 203 (1941); **96**, 135 (1941); daselbst weitere Literaturangaben.

zeichens gesucht, geschweige eine Hervorhebung desselben gefunden hat[128]). Die Nichtberücksichtigung dieses Kennzeichens führt dazu, Fälle von akzidenteller Ordnung (wie beim Dehnen des Kautschuks) mit einer Kristallisation, also einer autonomen Ordnung, zu verwechseln[129]). Denn eine Begrenzung des Ordnungsgrades, der durch Außenkräfte herbeigeführt werden kann, ist nicht abzusehen, und „röntgendichte Ordnung" durch mechanische Außenfelder, wie beim gedehnten Kautschuk oder dem fließenden Oleatsol, sind nicht weniger verständlich als Ausrichtungen von Molekülen in allen Aggregat-Zuständen durch elektrische Außenfelder (Kerr-Effekt).

Zwischen diesem Grenzfall und dem ungeordneten Gas, den rudimentär geordneten nichtassoziierten, den zybotaktischen usw. Flüssigkeiten kennen wir kontinuierliche und diskontinuierliche Ordnungs-Metastasen: Zunächst haben wir schon bei Systemen mit definiertem Anlaßwert (festen Körpern) eine, in den letzten Jahren geradezu anschwellende Zahl von Übergangssystemen zwischen geordneten und ungeordneten Systemen. F. Laves[130]) gibt allein für Kristallgitter eine Klassifikation der Fehlordnungen, die 22 verschiedene Arten aufzählt, wobei es sich, wie erwähnt, zunächst nur um thermodynamische Gleichgewichte handeln soll. Zahlreiche Forscher, wie J. A. Hedvall, W. Schottky, C. Wagner, U. Dehlinger, W. Novatzki, Frank und Wirtz, G. F. Hüttig usw., schlagen verschiedene Klassifikationen vor, die z. T. ganz verschiedene Prinzipien als Ausgangspunkt wählen. Die Frage nach der zweckmäßigsten Systematik ist noch in vollem Fluß. Zieht man auch Nichtgleichgewichte, ferner Pulver, überhaupt Systeme verschiedenen Dispersitätsgrades, und nicht nur röntgenoskopisch, sondern auch nur doppelbrechend geordnete Körper wie Gele, Gallerten, Gläser, Harze usw. hinzu, so macht die schon jetzt bekannte Vielfalt von Fehlordnungen in festen Körpern geradezu eine neue Wissenschaft aus. Wir sehen in diesen schon an die Hunderte zählenden Arbeiten vor unseren Augen tatsächlich eine „Wissenschaft der Ordnungs-Metastasen fester Körper" entstehen. Eine ausgezeichnete, auch historisch besonders interessante Übersicht über solche „Ordnung-Isomerien" (= Ordnungs-Metastasen), ihre Systematik und Reaktionsfähigkeit gab kürzlich G. F. Hüttig[131]). Ebenfalls sehr übersichtlich ist der zusammenfassende Vortrag von R. Fricke[132]) auf der Kolloid-Tagung 1941. Es ist nicht möglich, hier eine Aufzählung dieser Vielfalt von Ordnungsmetastasen oder die zahlreichen noch keineswegs übereinstimmenden Vorschläge zu ihrer Klassifikation vorzuführen.

Von besonderer Wichtigkeit erscheinen im Hinblick auf die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten die diskontinuierlich auftretenden Ordnungs-Metastasen. Wann dürfen wir zwei Volumina von verschiedenem Ordnungs-Zustand zwei verschiedene Phasen nennen? Zunächst muß es sich um Volumina mit kleiner spezifischer Oberfläche, also nicht um kolloide oder verwandte disperse Stasen handeln. Die durch ihre mikroskopische oder gar submikroskopische Dispersität gekennzeichneten Metarale wie etwa Troostit, Osmondit, Austenit usw. sind beispielsweise nicht Phasen, sondern nur Stasen, evtl. nur Dispersitäts-Metastasen einer einzigen Verbindung. Sodann müssen diese Volumina verschiedenen Ordnungs-Zustandes sich im reversiblen Gleichgewicht befinden, und bei ihren gegenseitigen Umwandlungen die Mehrzahl ihrer Eigenschaften, m. a. W. ihren Energieinhalt, sprungweise ändern. Die Umwandlung polymorpher Kristalle ist das bekannteste Beispiel, bei dem zwei definitionsgemäße Ordnungs-Phasen auftreten. Es besteht kein Zweifel darüber, daß auch bei mesomorphen Systemen ähnliche reversible sprungweise Änderungen von Volumina auftreten können, wie die anschauliche beistehende Figur 14 von W. Kast (loc. cit.) versinnbildlicht. Die Schärfe oder Unschärfe dieser Phasenänderungen hängt aber von der benutzten Beobachtungsmethode ab. W. Kast weist z. B. darauf hin, daß die Messung der Doppelbrechung schon oberhalb des Klärpunktes, also vor dem Übergang isotrop → anisotrop, eine merkbare optische Anisotropie erkennen läßt (vgl. die rechte Seite von Fig. 14), so daß diese Eigenschaft mit einer ziemlich breiten Unschärfe

[128]) So fehlt dies Kennzeichen z. B. auch in den neuen, mit erheblichem theoretischem Aufwand angestellten Betrachtungen von F. C. Frank und K. Wirtz [Naturwiss. **26**, 687, 697 (1938)] über „Ordnung und Umwandlungen in kondensierten Phasen". Hier wird der Kristall als „Körper mit einer ordnungsmäßigen Ortsfestlegung der Moleküle" definiert. Auch in einem unter Druck oder Spannung stehenden Stück Glas oder Gelatinegallerte besitzen die Bausteine eine „ordnungsgemäße Ortsfestlegung", indessen keine autonome, sondern nur eine akzidentelle Ordnung.

[129]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 58 (1926); **69**, 339 (1934); **80**, 375 (1937); **96**, 318 (1941) usw.

[130]) F. Laves, Z. Elektrochem., loc. cit. (1939); daselbst weitere Literatur über die Systematik von Fehlordnungen in festen Körpern.

[131]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 138, 258 (1941). Daselbst reiche Literatur-Zusammenstellungen.

[132]) R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).

hier springt. Ganz analog der Kast'schen Figur könnten wir auch in unser obiges Schema A (Fig. 13) Felder oder Linien einzeichnen, zwischen denen sprungweise Unterschiede im Ordnungszustand bestehen und die Systemen entsprechen, welche sich reversibel ineinander umwandeln, also wirklich Ordnungs-Phasen sind. Neben solchen „Umwandlungen 1. Ordnung" (P. Ehrenfest),

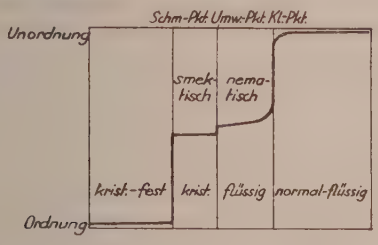


Fig. 14

bei denen die Kurve des thermodynamischen Potentials gegenüber der Temperatur, dem Druck oder auch gegenüber dem Ordnungsgrad einen Knick, ihr Differenzialquotient also eine sprungweise Änderung erfährt, gibt es Zustandsänderungen geordneter fester (und flüssiger) Körper, bei denen z. B. keine Umwandlungswärme oder sprunghafte Volumänderung auftritt, bei denen aber Sprünge in Differentialgrößen wie z. B. der spezifischen Wärme und dem Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden. In der Funktion thermodynamisches Potential—Temperatur oder auch thermodynamisches Potential-Ordnungsgrad würde dies einen Sprung erst beim zweiten Differentialquotienten bedeuten: „Umwandlungen 2. Ordnung". Beispiele finden sich bei Legierungen, etwa bei der „Überstruktur"-Umwandlung von β-Messung[133]) oder bei der „athermischen" Martensitbildung[134]). Auch entsprechende Umwandlungen 3. Ordnung werden im Schrifttum erörtert. Man sieht, daß neben den Gibbs'schen Phasen und Phasenänderungen bei geordneten Systemen auch noch andere Stasen, Metastasen und ihre Änderungen rein erfahrungsgemäß zum Vorschein gekommen sind, mit ganz verschiedenen Graden und Arten der Diskontinuität ihrer Existenzgrenzen, nämlich mit verschiedener Steilheit und Breite der Änderungen, und insbesondere bei verschiedener Auswahl der sich ändernden Eigenschaften oder Meßgrößen. Die Erfahrung liefert uns gleichsam ein Bandenspektrum von Ordnungs-Stasen, innerhalb dessen Gibbs'sche Phasen als die stärksten Fraunhofer'schen Linien erscheinen, indessen stets mitten unter zahlreichen anderen schwächeren, aber ebenfalls definierten Linien, die nicht mehr Phasen, sondern Stasen oder Metastasen sind, beziehungsweise so genannt werden sollten.

33. Nicht nur bei „ortsfesten" Ordnungs-Stasen ist die zu berücksichtigende Mannigfaltigkeit außerordentlich groß. Auch ein kurzer Überblick über die Ordnungs-Metastasen in flüssigen Systemen zeigt, daß die bisher im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesse stehenden „flüssigen Kristalle" auch nur besondere Ausschnitte aus einem ganzen Spektrum flüssiger Ordnungszustände sind.

Es wird vielfach übersehen, daß es eine große Anzahl verschiedenartiger Flüssigkeiten gibt mit folgenden gemeinsamen Kennzeichen: Autonomes Auftreten von Doppelbrechung trotz zuweilen leichter Beeinflussung dieser inneren Ordnung durch Außenkräfte, mit allen Übergängen zu rein akzidenteller Doppelbrechung; mangelhafte Ausbildung von geradflächigen Begrenzungsformen, Auftreten von Kapillarformen bis zum völligen Mangel von Eigenform (Tropfengestalt); Anlaßwert τ variabel zwischen 0 und sehr merklichen Werten[135]); dementsprechend auch alle Werte von Viskosität, Strukturviskosität möglich, auch Anisotropie von Viskosität und Oberflächenspannung. Man findet diese Kennzeichen bei einkomponentigen wie mehrkomponentigen Systemen, bei mesomorphen Schmelzen wie mesomorphen Lösungen, bei hochdispersen wie kolloiden Systemen, bei organischen wie anorganischen Systemen. Gemeinsam ist allen diesen flüssigen Ordnungsmetastasen die anisodimensionale, speziell die fibrillare Form der Strukturelemente, obschon man nicht umgekehrt sagen kann, daß jedes fibrillardisperse System unbedingt autonome, ja nicht einmal akzidentelle Doppelbrechung zeigen muß[136]). Es gibt ferner, genau so wie bei kolloiden Systemen, unter den mesomorphen Systemen eine spezielle, ausge-

[133]) Siehe F. C. Frank und K. Wirtz, loc. cit. (1938); ferner W. Gerlach, Z. Elektrochem. **45** (1931), u. a.

[134]) Siehe G. Masing, Z. Elektrochem. **45**, 145.

[135]) Nach D. Vorländer (Z. Kristallogr., loc. cit., S. 346) gibt es „schlierige kristalline Flüssigkeiten" (!), die so „hart" (!) sein können, „daß man damit jemandem den Schädel einschlagen könnte". Es gibt auch Schlußfolgerungen von einer solchen logischen „Härte", daß sie nicht nur unverdaulich erscheinen, sondern schon im Hals stecken bleiben.

[136]) An Viskoselösungen z. B. ist bisher noch nicht einmal Strömungs-Doppelbrechung gefunden worden; O. Faust u. a. Auch bei den einkomponentigen „eumesomorphen Stoffen" (Schmelzen) ist der Einfluß der Molekülstruktur im einzelnen außer der dominierenden Rolle der p-Stellung noch ziemlich verwickelt; vgl. C. Weygand, loc. cit. (1941).

zeichnete Klasse, bei der Gestalt (und Größe) der chemischen Grundeinheit, des Moleküls, selbst für das Auftreten von autonomer Doppelbrechung verantwortlich, letztere also eine Stoffeigenschaft ist, gerade so wie bei den eukolloiden oder makromolekularen Stoffen. Wir nennen diese besonderen Fälle eumesomorphe Stoffe (entsprechend den Eukolloiden). Es ist dies die Art mesomorpher Systeme, mit denen sich Vorländer, Kast, Weygand u. a. ausschließlich beschäftigen. Ganz genau so wichtig, ja noch zahlreicher verbreitet sind aber mesomorphe Mischkörper aus chemisch verschiedenen Komponenten, wie etwa die Lösungen bzw. Sole von Seifen, speziell die Oleate, Farbstoffe wie Benzopurpurin, Baumwollgelb usw., konzentrierte Lösungen von Salvarsan, Naphthenaten, Lösungen der berühmten Bromphenanthrensulfosäure von H. Sandquist[137]), von Lezithin, Serizin in Neutralsalzlösung, oder um ein neuestes Beispiel zu nennen: konzentrierte Sole des Tabakvirus[138]). Es gibt aber trotz des Widerspruches mancher Fachgenossen auch anorganische mesomorphe Systeme, nämlich Abscheidungsformen z. B. von SiO_2-, $Fe(OH)_3$-, V_2O_5-Solen[139]), aber auch konzentrierte $BaSO_4$-Dispersoide (P. P. v. Weimarn)[140]), d. h. also Systeme, die bei notorisch flüssiger Beschaffenheit autonome Doppelbrechung zeigen. Aus vorangehenden Beispielen geht nochmals hervor, daß es neben molekulardispersen durchaus auch kolloide mesomorphe Flüssigkeiten gibt. Ja die nähere Diskussion der Dimensionen der nach übereinstimmender Ansicht auch bei eumesomorphen Systemen immer zu sekundären „kohärenten Bereichen" (korpuskular oder laminar) geordneten Molekülhaufen ergibt eine auffällige Bevorzugung der kolloiden Dimensionen, auch im Falle einkomponentiger Systeme, z. B. also der Schmelzformen[141]). Vielleicht ging P. P. v. Weimarn zu weit, wenn er den mesomorphen Zustand als einen ebenso „allgemein möglichen Zustand" bezeichnete wie den kolloiden Zustand. Daß es aber außer den eumesomorphen Systemen mindestens ebensoviele andere mesomorphe flüssige Systeme immer mit den anfangs genannten Kennzeichen gibt, steht außer Frage.

Neben der schon vielfach begonnenen Klassifikation der Ordnungs-Stasen fester Körper ist auch die Systematik der Ordnungs-Metastasen von Flüssigkeiten eine wichtige Aufgabe der physikalischen Chemie der Flüssigkeiten. Mehr noch als in der Ordnungslehre fester Körper, in der der Einfluß von Außenfeldern auf den Ordnungsgrad nur sekundär in Erscheinung tritt, muß bei Flüssigkeiten mit der gleichzeitigen Wirksamkeit solcher akzidentellen Richtungskräfte gerechnet werden, also mit methorischen, hydrodynamischen, magnetischen und elektrischen ordnenden Außenfeldern. An die autonom mesomorphen Systeme schließen sich stetig die akzidentell mesomorphen an, wie wir sie aus den Erscheinungen der Strömungsdoppelbrechung, magnetischen und elektrischen Doppelbrechung, ja schließlich aus dem Auftreten röntgenoskopischer Faserstrukturen bei fließenden Oleatsolen (K. Heß und Mitarbeiter[142]) kennen. Bei difformen Systemen oder Grenzschichten sei z. B. an die akzidentelle Ordnung dünner Filme von Fettsäuren bzw. fettsauren Salzen beim Anreiben auf Metalloberflächen erinnert, geordnete Filme, an denen J. J. Trillat seine bekannten röntgenoskopischen Ausmessungen von Moleküldimensionen ausgeführt hat[143]), oder an die auf polierten Glasflächen dichroitisch eintrocknenden Farbstoff-Filme von H. Zocher[144]). Auch bei den Änderungen des Ordnungszustandes von Flüssigkeiten sind definitionsgemäße Phasen und Phasenänderungen zweifellos vorhanden, wiederum aber nur als Sonderfälle in der Reihe der anderen „Umwandlungen höherer Ordnung", also der Metastasen der Ordnung wie des Aggregationszustandes.

Die erste und notwendige Vorstufe für eine solche Systematik ist freilich zunächst eine genügend weitsichtige und vollständige Sammlung der zusammengehörigen Tatsachen, eine Arbeit, die manchen Physikochemikern heute so fremdartig erscheint, daß sie sie geringschätzen oder sich entschuldigen zu müssen glauben, falls sie etwa selbst in eine solche Art wissenschaftlicher Betätigung hineingeraten sein sollten. Unterschätzt man diese Notwendigkeit eines breiten phänomenologischen Unterbaues, so erhält man nach E. Mach Theorien von der Form und der

[137]) H. Sandquist, Kolloid-Z. **19**, 113 (1916). — Weitere Beispiele vgl. die Arbeit des Verf. in Z. Kristallogr., loc. cit. (1931).

[138]) Vgl. M. A. Lauffer und W. M. Stanley, Kolloid-Z. **91**, 62 (1940).

[139]) Literatur Z. Kristallogr., loc. cit. (1931); Welt, 11. Aufl. (1937), 146.

[140]) P. P. von Weimarn, Kolloid-Z. **44**, 279 (1927); andere mesomorphe Lösungsformen s. a. Kolloid-Z. **45**, 161; **46**, 36, 38, 240 (1928).

[141]) Zahlen bei Wo. Ostwald, Z. Kristallogr., loc. cit. (1931), 240ff.

[142]) K. Heß, Gundermann und H. Kießig, Kolloid-Z. **96**, 259 (1941).

[143]) J. J. Trillat, Les applications des rayons X (Paris 1930), 143ff.

[144]) H. Zocher und Coper, Z. physik. Chem. **132**, 295 (1928).

Stabilität von auf die Spitze gestellten Pyramiden. Es gibt Theorien dieser Art auch im heutigen Schrifttum über die Ordnungs-Stasen der Materie, und zwar sowohl unter solchen, welche die experimentellen Erfahrungen in deduktiver formalistischer Weise „erklären" wollen, als auch unter solchen, welche von speziellen atomphysikalischen Anschauungen aus die Theorie der Ordnungsstasen aufzubauen versuchen.

34. Wahrscheinlich ist an keiner anderen Stelle innerhalb der physikalischen Chemie auch schon von anderen Forschern das Bedürfnis nach einer Revision des allmählich zerfließenden Phasenbegriffes und nach anderen, weiteren Begriffen so deutlich zum Ausdruck gebracht worden als bei der Diskussion der Ordnungs-Stasen der Materie. Neben den oben erwähnten Forschern wären bei vollständigerer Schilderung des einschlägigen Schrifttums noch viele weitere Forscher zu nennen[145]), die selbst, zuweilen nur in Nebensätzen oder Anmerkungen, auf die Diskrepanzen aufmerksam machen, welche zwischen zahlreichen Ordnungs-Zuständen und dem klassischen Phasenbegriff bestehen. Voranstehende Überlegungen, die im Versuch gipfeln, auch hier die Notwendigkeit allgemeinerer Begriffe, nämlich der Begriffe der Ordnungs-Stasen und -Metastasen, darzulegen, haben daher vielfache Beziehungen zu früheren Ergebnissen anderer Forscher. Vielleicht kommt also hier der Vorschlag, lieber die Begriffe Ordnungs-Stase und -Metastase zu benutzen, ganz passend. Nicht passend wäre die vielleicht naheliegende Verwendung des Wortes „Metaphase". Allerdings bittet der Verfasser nochmals darauf aufmerksam machen zu dürfen, daß Stase und Metastase nicht nur neue Worte, sondern auch neue Begriffe sind. Wer z. B. eine „Überstruktur" eine Phase nennt, behauptet damit bedenklich viel. Wer sie Stase nennt, was ja kaum schwerer ist, hat keine wissenschaftlichen Verpflichtungen dieser Art und setzt sich außerdem nicht in Widerspruch zu Gibbs.

Vielleicht ist hier auch Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß schon seit langem das Bedürfnis vorliegt, statt des gewiß ehrwürdigen, aber doch inzwischen zu eng gewordenen Ausdruckes „Kristallographie" einen neuen Namen für die Lehre von den Ordnungs-Stasen der Materie zu schaffen. Ein solcher allgemeinerer Begriff würde auch die Lehre von den Zwischen- und Fehlordnungs-Zuständen, also den Ordnungs-Metastasen, in sich einschließen. Man erweist den klassischen Begriffen keinen Dienst, wenn man sie durch Inflation derartig deformiert, daß ihre Benutzung statt Ordnung und Klärung umgekehrt Widersprüche und Scheinprobleme ergibt. Die passende Bezeichnung für eine solche Wissenschaft zu finden, die über die autonomen Ordnungszustände der festen Kristalle hinaus auch die anderen Ordnungszustände fester und flüssiger Körper umfaßt, möchte der Verfasser allerdings den hierzu berufeneren Fachgenossen überlassen.

VIII. Rückblick und Schlußbetrachtungen.

35. Überblickt man die Beispiele für die im vorangehenden zusammengefaßten Metastasen, so fällt auf, daß ausgeprägte Aggregations- und Ordnungs-Metastasen besonders häufig bei Dimensions-Metastasen mit mittleren, also z. B. kolloiden Dimensionen zu finden sind. Strukturviskosität und Fließelastizität treten besonders auf bei lyophilen Solen, die Abhängigkeit des Anlaßwertes der Schubspannung von der Geschwindigkeit der Deformation ist besonders ausgeprägt bei Gallerten, desgleichen die unter den Namen Thixotropie und Rheopexie zusammengefaßten mechanischen Besonderheiten. Dilatenz findet sich bei Schlämmen. Wolken, Schäume und Pulver zeigen besonders auffällige Aggregations-Metastasen. Filme und Fäden werden zwar nicht nur von kolloiden Systemen gebildet, doch ist die Bereitwilligkeit letzterer zur Ausbildung besonders stabiler Difformations-Metastasen mit ihren eigentümlichen mechanischen Eigenschaften nicht nur bekannt, sondern auch in der Technik vorherrschend. Auf das Optimum für die Entstehung akzidenteller Ordnungs-Metastasen gerade bei Systemen mittleren Dispersitätsgrades ist schon hingewiesen worden. An das auffällige Hervortreten kolloider Dimensionen auch bei den „Überstrukturen" zybotaktisch geordneter Flüssigkeiten[146]), elektrolytischer Lösungen[147]), ja selbst bei den Mosaiktexturen der Kristalle sei nochmals erinnert.

Dimensions-Metastasen sind also besonders häufig verknüpft mit anderen Metastasen, obschon man heute noch keineswegs umgekehrt schließen darf, daß für das Auftreten von Aggregations- und Ordnungs-Metastasen eine mittlere, z. B. kolloide Zerteilung notwendig wäre. Immerhin kann man in Einzelfällen auch die Gründe für dies Zusammenfallen verstehen, z. B. das

[145]) Literatur in Z. Elektrochem. **45** (1939) oder bei G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **1941** und **1942**.

[146]) Nach G. W. Stewart [zusammenfassender Bericht in Kolloid-Z. **67**, 130 (1934)] bestehen die zybotaktischen Gruppen aus 100 bis 1000 Molekülen.

[147]) Der Durchmesser einer Ionenwolke eines 1—1wertigen Elektrolyten ist in 0,001 molarer Lösung bekanntlich ~10 mμ.

Optimum der akzidentellen Ordnungsfähigkeit bei mittleren Dimensionen, d. h. bei mittlerer Eigenbeweglichkeit (bei Fibrillenform) der Teilchen und daher maximaler Ausrichtbarkeit durch gegebene äußere Kräfte. Auch im Falle der Überstrukturen z. B. von Kristallen chemischer Verbindungen kann man auf sehr verschiedenen Wegen zu dem Schluß gelangen, daß gerade bei Kristallblöckchen von etwa Lichtwellen-Dimensionen Besonderheiten auftreten, die zu Überstrukturen bzw. mindestens zu Haltepunkten bei der Energetik des Wachsens und Auflösens führen können. Ein augenfälliger Hinweis auf die ausgezeichnete Rolle gerade dieser Dimensionen ergibt sich aus der bekannten Diskrepanz zwischen stereometrischer, also röntgenoskopisch erschlossener, und stöchiometrischer Zusammensetzung von Elementarzelle und Makrokristall[148]). Bekanntlich hat etwa die Elementarzelle des Flußspates die stereometrische Zusammensetzung $Ca_{14}F_8$, der Makrokristall die Zusammensetzung CaF_2. Läßt man die Elementarzelle durch einfache Wiederholung wachsen, so ergibt sich bei Dimensionen von etwa 300 $m\mu^3$ die Konvergenz zwischen stereometrischer und stöchiometrischer Zusammensetzung. Ähnliche Größenordnungen ergeben sich auch bei anderen Gittertypen. Erst Bereiche dieser Dimensionen haben also dieselbe chemische Zusammensetzung wie der zur Analyse bis in Moleküle, Ionen und Atome zerlegte Makrokristall.

Ein anderes Beispiel für die enge Verknüpfung zwischen Dimensions-, Aggregations- und Ordnungs-Metastasen finden wir bei den Erscheinungen der Thixotropie[149]). Sie tritt bei Gelen und nicht zu grobdispersen Schlämmen in Wasser oder organischen Dispersionsmitteln auf, ist also keineswegs etwa ein ionokratischer Effekt, wie gelegentlich zu hören ist. Alle Forscher, welche elektrische, optische u. a. Unterschiede zwischen dem Gel und dem durch Schütteln entstandenen Sol aufzufinden versuchten, haben vorwiegend negative Resultate erhalten, zum mindesten nicht Unterschiede, die bei allen thixotropen Gelen auftreten und daher als Grundlage einer Theorie dieser Zustandsänderungen dienen können. Nach einem vom Verfasser bereits 1928[150]) vorgeschlagenen Gedanken beruht die thixotrope Verflüssigung auf der durch Schütteln, also durch akzidentelle Kräfte hervorgerufenen Unordnung (evtl. in konzentrierteren Gallerten auch der Gitterzerstörung, Entnetzung usw.) der Gelstruktur, die thixotrope Erstarrung umgekehrt auf der im Falle der Thixotropie autonomen, im Falle der Rheopexie akzidentellen Wiederordnung der Strukturelemente, wie Fig. 15 (aus dem Jahre 1928) schematisch andeuten soll. Ordnung und

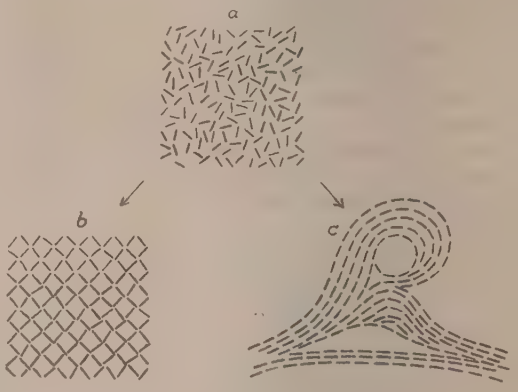


Fig. 15

Wiederordnung sind bei allen Arten disperser Systeme möglich, besonders ausgeprägt aber bei stäbchen- oder blättchenförmigen Teilchen von annähernd kolloiden Dimensionen. Eine solche Teilchenform begünstigt bekanntlich auch das Auftreten von Thixotropie und Rheopexie. In diesen Fällen sind Ordnung und Unordnung besonders leicht beeinflußbar durch akzidentelle Kräfte sowie einstellbar durch ganz verschiedene innere wie äußere Kräfte. Ein weitgehend geordnetes disperses System ist aber gleichzeitig auch ein weitgehend unterteiltes und besonders gleichmäßig unterteiltes System. Alle Beziehungen zwischen Teilchen und Dispersionsmittel (z. B. Solvatation) können bei einer solchen gleichmäßigen und maximalen Unterteilung optimal zur Geltung kommen, desgleichen aber auch diejenigen Beziehungen der Teilchen unter sich, die zur Vernetzung oder Gitterbildung führen. Bei der Thixotropie liegen die ordnenden Kräfte innerhalb des Systems. Sind die Teilchen wie in elektrolythaltigen Solen gemäß der A.K.-Theorie des Verfassers eingebaut in das kinetisch-statistische Ionengitter des Dispersionsmittels, so bedeutet

[148]) Wo. Ostwald und A. von Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 314 (1929). Zahlreiche weitere Gründe für die besondere Stabilität solcher kolloider Blöckchen siehe bei D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

[149]) Ein neuerer gedrängter Überblick mit Literaturangaben über Thixotropie findet sich bei W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942), 417.

[150]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928); **78**, 324 (1937).

Zusatz koagulierender Ionen in noch nicht koagulierenden Konzentrationen eine Lockerung dieses Einbaues, also primär eine Freisetzung der Teilchen und sekundär eine Verstärkung der autonomen Ordnungskräfte, welche die Gelbildung begünstigen[151]).

Das Beispiel zeigt ein besonders enges Zusammenspiel von Dimensions-, Aggregations- und Ordnungs-Metastasen. Eine Gallerte zeigt in der Tat häufig gleichzeitig alle drei Hauptarten von Metastasen und erscheint darum dem klassischen Physikochemiker als besonders fremdartig. Würden also in Zukunft die Dimensions-Metastasen, insbesondere die Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes, im Gesamtbild der physikalischen Chemie ihren gebührenden Platz erhalten, so würde dieses Gesamtbild automatisch auch bereichert werden durch eine Fülle von besonders ausgeprägten Aggregations- und Ordnungs-Metastasen. Da eine derartige Anerkennung der Dimensions-Metastasen noch vielfach fehlt, ist es auch zu verstehen, daß die physikalische Chemie bisher nicht viel z. B. mit den Übergangssystemen f → fl anzufangen wußte. Auf der anderen Seite ist die Tatsache, daß Dimensions-Metastasen das Auftreten der anderen Metastasen so begünstigen, der Grund dafür, daß sich die Kolloidchemiker auch z. B. für die Mechanik flüssiger und fester Körper und für die Ordnungs- und Fehlordnungszustände der Kristalle interessieren (s. a. Abschn. 38).

36. Dimensions-, Aggregations- und Ordnungs-Stasen wie -Metastasen sind nicht die einzigen ausgezeichneten physikalisch-chemischen Zustände, die wir heute kennen. So sei z. B. an den radioaktiven Zustand erinnert, der aus der Spezialität einiger weniger Elemente zu einem heute praktisch allen Elementen möglichen Zustand geworden ist. Freilich war diese Verallgemeinerung auch hier nur möglich durch Einbeziehung nicht nur der autonomen Strahlung, sondern auch aller der anderen Erscheinungen, die man als „künstliche", „induzierte", „durch Beschießung erzeugte" Radioaktivität, entsprechend unserem Sprachgebrauch also als akzidentelle, d. h. durch Außenkräfte herbeigeführte Radioaktivität bezeichnen kann. Auch hier handelt es sich um die Heraushebung eines Zustandes, der eine sehr große Anzahl von sehr charakteristischen Erscheinungen an fast allen Elementen unter einen Begriff zusammenzufassen erlaubt, also um eine wirklich ausgezeichnete physikalisch-chemische Stase, wobei wir die extreme Erweiterung des Begriffes des Strahlungs-Zustandes bis zu den Strahlungstheorien chemischer Reaktionen (Perrin u. a.) oder gar bis zu den Materiewellen hier außer Betracht lassen wollen[152]).

Die Zukunft wird uns sicherlich noch weitere solcher ausgezeichneter Stasen kennen lehren. Vielleicht wird die Zukunft auch bei Zuständen, die wir, wie etwa den kolloiden Zustand, heute als Metastase bezeichnen, auch die Vorsilbe Meta weglassen, darum nämlich, weil dieser Zustand trotz seines Übergangscharakters sich als so wichtig, die ihm zugehörigen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten als so zahlreich erweisen, daß ihm eine äußerliche Selbständigkeit zuerkannt werden wird. Das wäre eine nur natürliche Wachstumserscheinung und um so weniger zu bedauern, als wir sicher sein können, daß inzwischen neue Metastasen zwischen den heute bekannten aufgetaucht sein werden.

37. Kehren wir nunmehr zurück zu der eingangs gestellten Frage: an welche Stelle innerhalb des Gesamtbildes der physikalischen Chemie gehören Kolloidwissenschaft und die ihr verwandten neuen Zweige?, so ist die erste Antwort zweifellos die: „Sehr weit vorn." Die Kolloidwissenschaft und ihre Nachbargebiete Film-, Faden- und Grenzschichtforschung befassen sich mit viel allgemeineren Fragen der physikalischen Chemie als etwa Thermo-, Elektro- und Photochemie. Dimensions-Metastasen sind nicht spezielle, sondern umgekehrt so allgemein verbreitete und so allgemein mögliche physikalisch-chemische Zustände, daß es schwer ist, noch allgemeinere anzuführen. Die vor 30 Jahren revolutionär erscheinende, inzwischen geläufig gewordene, ja gewesene Vorstellung, daß die Kolloidwissenschaft durch die Verknüpfung mit den Erscheinungen der Oberflächenenergie zu einem Schwestergebiet der anderen energetisch gekennzeichneten Gebiete wie Elektro-, Thermo-, Photo-, Magneto-, Piezochemie usw. entwickelt und dann koordiniert werden könnte, ist ebenfalls heute überholt. H. Freundlich selbst bezeichnete den von ihm geschaffenen Begriff „Kapillarchemie"

[151]) Dies ist wahrscheinlich die Erklärung für den bekannten begünstigenden Einfluß koagulierender Zusätze in noch nicht koagulierenden Konzentrationen für die Gelbildung bei der Thixotropie von Hydrosolen. Eine auch neue experimentelle Ergebnisse enthaltende Mitteilung des Verf. mit H. Kauffmann über Thixotropie ist schon seit längerer Zeit in Redaktion und wird in der Kolloid-Z. erscheinen.

[152]) Über chemische Metastasen, d. h. über pseudostöchiometrische, Zwischen-, Übergangs- usw. Zustände zwischen normalen, metallischen u. a. Verbindungen und kontinuierlichen Mischungen, über „Daltonide" und „Berthollide" usw. vgl. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 137 (1941).

als nicht mehr glücklich und zeitgemäß und der Verfasser hat sich seit Jahren Mühe gegeben, statt des zu engen Wortes „Kolloidchemie" den weiteren Begriff „Kolloidwissenschaft" oder „Kolloidforschung" einzuführen, eine notwendige Konsequenz allein schon aus der Tatsache, daß es heute unbestritten auch eine „Kolloidphysik" gibt. Der Begriff der Dimensions-Metastasen, der nicht nur den kolloiden Zustand kennzeichnet, sondern der wie jeder gesunde wissenschaftliche Begriff die schon phänomenologisch sich seit langem hinzudrängenden Zweige der Film-, Faden- und Grenzschichtforschung auch theoretisch sammelt, verknüpft und in sich aufnimmt, ist viel umfassender als die Verknüpfung einer Erscheinungsgruppe mit einer herausgehobenen Energieart. Also nicht aus billigen propagandistischen, vielmehr aus Gründen perspektivischer Richtigkeit gehört der Zweig der physikalischen Chemie, der sich mit Dimensions-Metastasen beschäftigt, ganz nach vorn im Gesamtbild der physikalischen Chemie.

Das einzige größere Lehrbuch seit 1913, das der Verfasser kennt, in dem den Dimensions-Metastasen „ganz vorn", in der Tat gleich im ersten Abschnitt die ihnen zukommende Gleichstellung mit den anderen physikalisch-chemischen Zuständen zugestanden wird, ist der II. Band des bereits 1922 erschienenen „Lehrbuches der Chemie" von Max Trautz (Berlin und Leipzig). Der vorwiegend physikalisch-chemische Band II beginnt mit folgenden Sätzen:

„Man unterscheidet von alters her verschiedene Zustände der Stoffe: Sie können luftförmig sein als Gase, können sich zu Flüssigkeiten verdichten und aus diesen in Kristallen sich abscheiden. So kommt man zu den drei Aggregatzuständen oder Formarten: Gas, Flüssigkeit, Kristall. Daneben kann ein Stoff auch noch in einem anderen verteilt auftreten. Entweder in Molekeln verteilt, dann heißt er (molekular) gelöst, oder in mikroskopisch nicht mehr sichtbaren, aber doch noch so großen Teilchen, daß das Einbettungsmittel trübe erscheint. Dann hat man eine kolloide Lösung des Stoffs. Oder endlich kann der Stoff einfach in sichtbaren Teilchen aufgeschwemmt vorliegen, dann hat man es mit einer Aufschwemmung oder Suspension zu tun. Auch diese verschiedenen Erscheinungsformen des Stoffes zählen zu seinen „Zuständen". Je nach seinem Zustand hat ein Stoff verschiedene Reaktionsfähigkeit. Zwischen den verschiedenen Zuständen bestehen vielfach stetige Übergänge usw."

Auch sonst finden sich in diesem „Lehrbuch der Chemie" bemerkenswert eingehende und vielseitige Schilderungen der damaligen Hauptergebnisse der Kolloidforschung.

Überblicken wir die ersten Kapitel der bekanntesten heutigen Lehrbücher der physikalischen Chemie, so finden wir (abgesehen von theoretischen Einleitungen über Thermodynamik, Atomistik, kinetische Theorie usw.) in der Regel die Eigenschaften der idealen Gase, realen Gase und Flüssigkeiten und der festen Körper, m. a. W. die Aggregations-Stasen zuerst behandelt. Auch in Eucken's bekanntem Lehrbuch ist dies der Fall, obschon der II. Hauptteil des Buches nochmals den besonderen Titel führt: „Aufbau der Materie", und in die großen Abschnitte: Atome, Molekeln und Kristalle, zerfällt, mit andern Worten als Grundgedanken den Übergang der diskreten zur kompakten Materie entwickelt. Die Aggregations-Stasen werden in den Lehrbüchern naturgemäß an einkomponentigen Systemen diskutiert. Die Eigenschaften von Mischungen und Lösungen folgen dann gesondert. Fragt man, an welcher Stelle hier eine Schilderung der Dimensions-Metastasen wohl am zweckmäßigsten eingeordnet werden könnte, so seien verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl geboten:

In jedem Falle sollte in den allerersten Einleitungskapiteln, in denen von der diskreten Beschaffenheit der Materie, also von Atomen und Molekeln gesprochen wird, darauf hingewiesen werden, daß eine derartig radikale Analyse unvollständig bleibt, da es noch analytische Einheiten mittlerer Größe gibt, deren Auftreten beim Aufbau zahlreicher physikalisch-chemischer Systeme eine äußerst wichtige Rolle spielt (Dimensions-Metastasen). Desgleichen tritt uns die Materie nicht nur als Volum, sondern auch als Film, Faden und Grenzschicht entgegen, Zustände, die ebenfalls sehr eigenartige Eigenschaften haben (Difformations- und methorische Metastasen).

Eine ausführlichere Schilderung der Dimensions-Metastasen etwa in der Reihenfolge: Grenzschicht-, Film-, Faden- und Kolloidforschung — oder aber umgekehrt — würde bei Beibehaltung der üblichen Einteilung hineinpassen in die Hauptteile „Zustände" oder „Lehre von den Stoffen". Man könnte diesen Hauptteil sich zerlegt denken in die drei großen Kapitel: Aggregations-, Dimensions- und Ordnungs-Zustände (Stasen), wobei das erste Kapitel durchaus dem üblichen über Gase, Flüssigkeiten, feste Körper entsprechen, möglichst aber noch um einen Ausblick auf die Aggregations-Metastasen vervollständigt werden könnte. Völlig koordiniert und ebenso umfangreich könnten dann die Dimensions- und Ordnungs-Stasen (also eine erheblich erweiterte „Kristallographie"), evtl. auch der radioaktive Zustand, behandelt werden, wobei die hier vorhandenen Dimensions- und Ordnungs-Metastasen ebenfalls nicht vergessen werden sollten. Der

Begriff „Phase" wäre in diesen Kapiteln nicht nur überflüssig, sondern sorgfältig zu vermeiden bzw. in das Kapitel über heterogene Gleichgewichte zu verweisen. Der Schwerpunkt der Darstellung läge in diesen Kapiteln auf der Schilderung der experimentellen Tatsachen und Gesetze, weniger auf der Theorie.

Teilt man ein Lehrbuch wie Eucken in zwei große Teile, von denen der letzte den faszinierenden Plan einer gedanklichen Synthese des Aufbaues der Materie (Atom → Molekül → Kristall) zu verwirklichen sucht, so könnten oder vielmehr müßten auch die Dimensions-Metastasen in der Mitte dieser Darstellung auftreten, entsprechend der Tatsache, daß ein Haus nicht nur aus Elektronen, sondern auch aus Mauersteinen aufgebaut ist. Vor einer solchen Synthese ist die analytische Untersuchung der Aufbauelemente aber nicht nur üblich, sondern wohl auch notwendig, so daß eine vorherige Schilderung der Dimensions-Metastasen im I. Hauptteil „Die chemisch-physikalischen Erscheinungen vom Standpunkt der Thermodynamik" — evtl. auch ohne diesen Standpunkt — unvermeidbar erscheint.

Der Verfasser bietet den physikalisch-chemischen Fachgenossen obige Vorschläge nur an. Er weiß aus eigener Erfahrung, daß die Einteilung von Lehrbüchern keineswegs nur eine Frage der begrifflichen Sub- und Koordination ist, sondern daß zahlreiche weitere Variablen didaktischer, historischer u. a. Art ebenso wichtig sind.

38. Im voranstehenden wurde versucht, die Aufmerksamkeit der Physikochemiker nicht nur erneut auf die Kolloidwissenschaft und ihre Nachbargebiete, sondern auch auf die Aggregations- und Ordnungs-Metastasen zu lenken, um auch diesen Gebieten durch Einreihung in das Gesamtbild der physikalischen Chemie eine stärkere Beachtung zu verschaffen. Der Gedanke, daß es sich bei letzteren Gebieten um ganz analoge neue Entwicklungen handelt wie im Falle der Dimensions-Metastasen, ist dem Verfasser seit vielen Jahren geläufig. Er ist auch der Grund dafür, daß in der Kolloid-Zeitschrift im Laufe des letzten Jahrzehnts zunehmend mehr Arbeiten veröffentlicht wurden, in denen z. B. das Wort kolloid gar nicht vorkommt, so daß vielleicht dem oder jenem Leser der Rahmen der Kolloid-Zeitschrift als allzu weit gespannt erschienen sein mag. Bei näherer Betrachtung wird man finden, daß sich diese „anderen" Arbeiten vorwiegend auf die sich parallel entwickelnden Gebiete der „anderen" Metastasen beziehen. Bei dem schon geschilderten engen Zusammenhang ist diese Erweiterung als eine natürliche, ja unvermeidliche anzusehen. Wenn also z. B. R. Houwink[153]) sagt, daß „unserer Meinung nach die Entwicklung der Kolloidchemie eine Neuaufstellung der klassischen Definitionen der flüssigen und festen Phase (Stase) notwendig gemacht hat" — so stimmt der Verfasser dieser Meinung nicht nur durchaus zu, sondern er wertet sie als einen willkommenen Hinweis darauf, daß auch andere Fachgenossen diese Erweiterung des Rahmens der Kolloid-Zeitschrift für richtig halten.

39. Vorliegende Arbeit schließt sich an an eine Reihe früherer mit ähnlichen Zielen. Der Begriff der dispersen Systeme, die Dimensionsdefinition des kolloiden Zustandes und die Verallgemeinerung der Kolloidchemie zu einer physikalischen Chemie des dispersen Zustandes wurden in Band 1 der Kolloid-Zeitschrift (1907) gegeben bzw. vorgeschlagen. Die bewußte Emanzipierung des Begriffes „dispers" von dem phasentheoretischen Begriff „heterogen" erfolgte in Band 4 (1912) der Kolloid-Beihefte. Der Gedanke der difformen Systeme und die Beziehungen zwischen Grenzschicht-, Film-, Faden- und Kolloidforschung wurden in Band 55 (1931) und Band 61 (1932) der Kolloid-Zeitschrift entwickelt. Der Inhalt vorliegender Arbeit, die nochmalige Erweiterung der genannten und verwandter Begriffe zum Begriff der physikalisch-chemischen Metastasen, ist also eine natürliche Weiterentwicklung dieser Gedankenreihe, deren Wachsen sich allerdings über einen Zeitraum von mehr als 35 Jahren erstreckt. Das allgemeine Ziel dieser Art von Arbeiten ist dabei unverändert geblieben: Der Versuch einerseits, den ungeheuren Reichtum der neuen Gebiete durch aus den Erscheinungen selbst herausdestillierte Begriffe zu sammeln, zu ordnen und die Gemeinsamkeiten zu möglichst quantitativen Regeln zu konzentrieren; der Versuch andererseits, durch Herausarbeitung der grundsätzlichen Eigenarten dieser Gebiete gleichzeitig auch ihre Stellung zu den anderen Zweigen der physikalischen Chemie zu ermitteln und damit auch ihren Platz im Gesamtbild zunehmend klarer herauszuarbeiten. Auf dem Wege zu diesem Ziele gibt es vielleicht zeitweilige Haltepunkte, aber sicherlich keinen Stillstand.

Denn gewiß sind gute naturwissenschaftliche Begriffe Häfen zu vergleichen, also Einrichtungen zur Bergung, Ordnung, Bereitstellung und Weitergabe der eingebrachten Erkenntnisse. Häfen sind aber auch Ausgangs- und Stützpunkte für neue Fahrten in das noch Unbekannte. Und vorn ist

[153]) R. Houwink, Elastizität usw. (Dresden und Leipzig 1938), 15.

nicht nur der Feind und der Sieg, sondern vorn liegt auch der Blickpunkt des Forschers.

Die Entwicklung der Wissenschaft hat verschiedene Vektoren, zum Beispiel nach der Breite und nach der Tiefe. Möge auch in den künftigen 100 Bänden der Kolloid-Zeitschrift vor allem der Vektor nach vorn immer deutlicher zu erkennen sein als jeder andere.

Zusammenfassung.

1. Die Frage nach der Stellung von Kolloid-, Film-, Faden- und Grenzschichtforschung im Gesamtbild der physikalischen Chemie wird gestellt und zunächst an Hand der heutigen und einiger früherer Lehrbücher erörtert.

2. Die Einfügung neuer Wissenschaftszweige in allgemeinere ältere bedeutet keineswegs immer nur die Anwendung der älteren Begriffe und Gesetze auf die neuen Erscheinungsgebiete. Zum Beispiel scheiden Systeme darum, weil sie nicht thermodynamische Gleichgewichte sind, nicht aus aus dem Gesamtbild der physikalischen Chemie. Sie sind zwar schwer analysierbar, aber praktisch oft viel wichtiger als Gleichgewichte. Wirklich neue Gebiete bringen Eigengesetzlichkeiten hinein in das Gesamtbild.

3. Es wird auf die Überschätzung deduktiver und auf die Unterschätzung induktiver Forschung in der physikalischen Chemie der letzten 30 Jahre an Hand von Beispielen aufmerksam gemacht.

4. Es wird auf die Inflation des Phasen-Begriffes hingewiesen, die bis zu einem direkten Gegensatz der üblich gewordenen Definitionen zur Definition von Gibbs geführt hat.

5. Statt des keineswegs sehr allgemeinen, vielmehr sehr speziellen Begriffes der Phase wird der allgemeinere Begriff der Stase = physikalisch-chemischer Zustand vorgeschlagen. Fest, flüssig, gasförmig sind z. B. nicht Phasen, sondern Stasen. Stasen können im Gegensatz zu Phasen sich auch kontinuierlich ändern. Phasen sind nur besondere Fälle von Stasen.

6. Desgleichen wird der Begriff „Metastase" vorgeschlagen für Zwischenzustände zwischen den bisher herausgehobenen Stasen. Gallerten oder das lebende Protoplasma sind z. B. Metastasen flüssig → fest, d. h. Aggregations-Metastasen.

7. Als erste, besonders wichtige Gruppe physikalisch-chemischer Metastasen werden die Dimensions-Metastasen behandelt, gekennzeichnet dadurch, daß sie dimensionsgemäß definierte Zwischenzustände zwischen Materie im Zustand kompakter Masse und Materie im Zustand analytischer Zerteilung (in Molekel, Atome usw.) sind. Es wird auf den verbreiteten Irrtum hingewiesen, daß eine Erscheinung um so klarer verständlich wird, je kleiner die Elemente sind, in die man sie experimentell wie gedanklich zerlegt. Beispielsweise genügt die Elementaranalyse nicht zur Konstitutionsforschung oder zur mineralogischen Kennzeichnung. Der Begriff der „analytischen Ganzheiten" wird erörtert und seine Bedeutung, selbst für die Physik, an Hand eines Zitates von Planck, dargelegt. Die Dispersions-Metastasen, im besonderen der kolloide Zerteilungszustand, hat sich rein experimentell als eine besonders wichtige Metastase herausgestellt. Die Grundbegriffe der Kolloidwissenschaft werden kurz zusammengestellt.

8. Die Difformations-Metastasen (Film- und Faden-Zustände) werden kurz geschildert, desgleichen die methorischen oder Grenzschicht-Metastasen, und auf die Besonderheiten dieser Zustände, deren Eigenschaften keineswegs immer Mittelwerte der Eigenschaften der Grenzmedien sind, aufmerksam gemacht.

9. Ein Schema, in dem die stereometrischen Kennzeichen von Grenzschichten, Filmen, Fäden und Zerteilungen gleichzeitig unterschieden und zusammengefaßt werden, wird angegeben.

10. Aggregations-Metastasen erscheinen als einfache Metastasen ($f \rightleftarrows fl$, $fl \rightleftarrows g$) oder als komplexe Metastasen z. B. (g in fl) → fl = halbflüssiger Schaum, (g in fl) → f = halbfester Schaum, (g + f in fl) → f = Flotationsschaum usw. Vor der Besprechung der Metastasen werden die bisher üblichen Definitionen von f, fl und g einer Revision unterzogen. Es folgen zusammenfassende Schilderungen der wichtigsten Eigenschaften folgender Aggregations-Metastasen:

a) $fl \rightleftarrows f$ (Gele, Gallerten, Gläser, Harze, Teige, Pasten usw.),

(f in fl) $\overset{\nearrow fl}{\rightarrow f}$ (Schlämme)

(f in g) $\overset{\nearrow fl}{\rightarrow f}$ (Pulver)

(g in fl) $\overset{\nearrow fl}{\rightarrow f}$ (Schäume)

(fl in fl) → f (raumkonzentr. Emulsionen).

b) $fl \rightleftarrows g$ (Nebel, Rauche, Wolken, kritische Zustände der Gase, Gasdispersionen, Gasliquidosole, raumverdünnte Schäume).

c) Metastasen $f \rightleftarrows g$ sind bisher unbekannt.

11. Die Aggregations-Metastasen von Filmen, Fäden und Grenzschichten erfahren besondere Besprechung, wobei die Schwierigkeiten hervorgehoben werden, die einer Übertragung der klassischen Begriffe auf diese neuartigen Systeme entgegenstehen. Das Orientierungsprinzip von Hardy-Langmuir-Harkins führt z. B. zu Be-

griffen wie „zweidimensionales kristallines Gas" für die Adsorptionsschicht eines Gases, die unbedachte Anwendung des klassischen Phasenbegriffes zu „zweiphasigen Filmen", deren Oberseite „flüssig", deren Unterseite „gasförmig" ist usw. Statt des Begriffes „Filmdruck", der einen Dimensionsfehler enthält, wird der Ausdruck „Spreitungsspannung" vorgeschlagen. Eine Zusammenfassung der wichtigsten bisher bekannten Filmtypen wird gegeben, und entsprechend dem mechanischen Verhalten unterschieden zwischen starren (rigiden), mobilen und expansiven Filmen (r, m und e), wobei sich noch gewisse Spezialfälle von e-Filmen ergeben. Diese Bezeichnungen sollten statt der klassischen Definitionen f, fl, g benutzt werden, die bei Filmen usw. nur in Grenzfällen anwendbar sind.

12. Die bei verschiedenen Forschern vielfach abweichenden Auffassungen über die Beziehungen zwischen dem kristallisierten Zustand und den klassischen Aggregations-Stasen werden historisch und geordnet dargestellt und diskutiert, und die Definitions-Schwierigkeiten hervorgehoben, die durch die Entdeckung der „flüssigen Kristalle", vor allem aber durch die Entwicklung von Röntgenoskopie, Elektronoskopie usw. entstanden sind. Die Gleichung Tammann's f = kr, fl = am wird als in mehrfacher Hinsicht überholt abgelehnt. Es erweist sich als notwendig, statt des viel zu engen Begriffes des kristallinen Zustandes den allgemeineren Begriff der Ordnungs-Stase der Materie einzuführen. Art, Grad, Intensität, Qualität usw. der verschiedenen Ordnungs-Stasen werden aufgezählt und besprochen. Insbesondere wird auf die Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen autonomen, d. h. im Inneren des Systems gelegenen ordnenden Kraftfeldern, und akzidentellen, also außen ansetzenden ordnenden Kraftfeldern, hingewiesen. In den bisherigen Definitionen des typischen Kristalls fehlt die Hervorhebung der ausschlaggebenden Rolle der autonomen Ordnungskräfte. Die Beziehungen zwischen Ordnungs-, Aggregations- und Dimensions-Stasen werden besprochen. Maximal autonome Ordnungszustände ergeben sich bei statischer Ordnung kleinster Bausteine, während akzidentelle Ordnungszustände bei mittlerer Beweglichkeit und Größe der Bausteine ein Optimum haben.

13. Ordnungs-Metastasen gibt es in großer Zahl sowohl bei statischen als auch statistisch-kinetischen Ordnungszuständen aller Art. Es wird u. a. auf die neue Wissenschaft der „Fehlordnungen" in kristallinen Systemen, eine „Wissenschaft der Ordnungs-Metastasen fester Körper", hingewiesen, wobei auch der grundlegende Unterschied zwischen diskontinuierlich veränderlichen Ordnungs-Phasen und den viel weniger spezifischen, oft kontinuierlich veränderlichen Ordnungs-Metastasen hervorgehoben wird, desgleichen die Bedeutung sekundärer oder „Überstrukturen" usw. Parallel zu dieser Lehre von den Ordnungs-Metastasen fester Körper steht die entsprechende Lehre von den flüssigen geordneten Systemen, beginnend mit assoziierten Flüssigkeiten, solchen mit zybotaktischen Gruppen usw. bis zu den sog. flüssigen Kristallen. Es wird eine kurze Übersicht über autonom und akzidentell mesomorphe Flüssigkeiten, also über Ordnungs-Metastasen flüssiger Systeme, gegeben, wobei u. a. hervorgehoben wird, daß die chemisch homogenen „eumesomorphen" Schmelzen nur einen Spezialfall darstellen unter zahlreichen anderen mesomorphen Flüssigkeiten, z. B. auch kolloiden, gleichzeitig mesomorphen Lösungen.

14. Statt des viel zu engen Begriffes „Kristallographie" wird vorgeschlagen, dies Gebiet künftig als „Lehre von den Ordnungs-Stasen" der Materie zu bezeichnen.

15. Es wird ausgeführt, daß Dimensions-Metastasen, insbesondere die kolloide Stase, besonders häufig verknüpft auftreten mit Metastasen der Aggregation und der Ordnung. Einige Beispiele und Gründe für diesen Zusammenhang werden angegeben.

16. Es wird auf weitere ausgezeichnete physikalisch-chemische Stasen hingewiesen, z. B. auf den radioaktiven Zustand, der ebenfalls autonom wie akzidentell auftritt.

17. Für die Stellung der Kolloid-, Film-, Faden- und Grenzschichtforschung und darüber hinaus der Wissenschaft von den Dimensions-, Aggregations- und Ordnungs-Stasen und -Metastasen im Gesamtbild der physikalischen Chemie ergibt sich, daß diese neuen Wissenschaften dieses Gesamtbild in seinen Grundzügen verändert haben. Dementsprechend gehört eine Schilderung dieser neuen Zweige in die Anfangskapitel der Lehrbücher der physikalischen Chemie, also beispielsweise in das Kapitel „Aufbau der Materie", oder auch koordiniert mit der Besprechung der Aggregations-Zustände.

18. Vorliegende Arbeit verfolgt keineswegs nomenklatorische Ziele, wohl aber u. a die systematische Erfassung und Zusammenschau bisher zerstreuter und ungeordneter Erscheinungen. Letztere Arbeit ist ohne Aufstellung neuer Begriffe und ohne eine Revision älterer, inzwischen zu eng gewordener, nicht durchführbar.

8. März 1942.

Mein Werdegang als Kolloidchemiker.

*Von A. Lottermoser (Dresden).**) (Eingegangen am 29. Mai 1942)

Es könnte vielleicht anmaßend erscheinen, wenn ich in dieser wissenschaftlichen Zeitschrift meine Entwicklung als Kolloidchemiker schildere. Ich bin aber weit davon entfernt, mir selbst Weihrauch streuen zu wollen. Ich denke nur und hoffe, daß vielleicht mancher junge Fachgenosse hier und da eine Lehre entnehmen könnte, und wenn sie nur derart wäre, wie er es besser machen müßte.

Nach meiner Promotion im Jahre 1896 forderte mich E. v. Meyer auf, sein Vorlesungsassistent für die Vorlesung über organische Chemie zu werden. Ich folgte mit Freuden diesem Ruf und hatte nun Gelegenheit, ihm helfend zur Seite zu stehen. Die Vorbereitungen für die Vorlesung füllten aber meine Dienstzeit nicht aus, und so fragte mich eines Tages E. v. Meyer, ob ich Lust habe, mit ihm gemeinschaftlich über das von der Chemischen Fabrik von Heyden für medizinische Zwecke hergestellte Carey Lea'sche Silber zu arbeiten. Natürlich sagte ich sehr gerne zu, und so entstanden die ersten Arbeiten mit E. v. Meyer „Zur Kenntnis des kolloiden Silbers“[1]), über die ich bereits vorher auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in München berichtet hatte. In der ersten dieser beiden Abhandlungen wurde bereits über die Beobachtung berichtet, daß ein Zusatz von Eiweißlösung zur Lösung des Carey Lea'schen Silbers die sonst prompt eintretende Fällung durch Elektrolyte verhindert, und daß die Reduktion einer alkalischen Silberlösung in Gegenwart von Eiweiß zu tiefbraunen Lösungen kolloiden Silbers führt. Es war dies somit die erste Beobachtung über eine Schutzwirkung durch hydrophile Kolloide, die später von Zsigmondy[2]) quantitativ ausgewertet und von Paal[3]) so weitgehend experimentell erweitert und technisch verwertet worden ist. Auch beobachteten wir, daß durch elektrischen Gleichstrom aus einer Lösung des Carey Lea'schen Silbers an der Anode ein brauner Schlamm abgeschieden wird, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst, während an der Kathode graues, schwammförmiges Silber sich niederschlägt. Ferner konnten wir bereits durch Einwirkung gelösten Jods auf die Lösung des kolloiden Silbers die Bildung kolloiden Jodsilbers feststellen.

In der Folge habe ich mich dann bemüht, auch andere Metalle in den kolloiden Zustand zu bringen. Dies ist mir auch bei einigen Platinmetallen[4]) und Quecksilber[5]), Wismut und Kupfer[6]) geglückt. Freilich ahnte ich damals noch nicht, daß beim Quecksilber, Wismut und Kupfer durch die Anwendung von Stannosalzen als Reduktionsmittel keine reinen kolloiden Metalle, sondern Adsorptionsverbindungen derselben mit Zinnsäure, sogenannte Purpure, benannt nach dem Prototyp dieser Adsorptionsverbindungen, dem Cassius'schen Goldpurpur, entstanden. Vielmehr konnte ich diese Erkenntnis erst später bekanntgeben[7]).

Eine Anregung zu weiteren Versuchen gab mir eine Beobachtung von Denigès[8]). Dieser Forscher hatte mit Mißvergnügen festgestellt, daß das Jodsilber, welches durch die Anwesenheit von Jodkalium bei der Titration von Zyankalium mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung am Ende der Reaktion:

$$2\,KCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3$$

sich bildet, beim Versuch, es abzufiltrieren, durch das Filter läuft. Ich erkannte, daß diese Erscheinung nur darin ihren Grund haben kann, daß das Jodsilber in kolloidem Zustand entsteht, und habe in der Folge erst wie Denigès in ammoniakalischer und dann ebenfalls in verdünnter wässeriger Lösung Jodkalium mit Silbernitrat umgesetzt und konnte feststellen, daß man stets eine kolloide Lösung von Jodsilber erhält, wenn man dafür sorgt, daß Jodkalium im Überschusse bleibt. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt zu einer großen Reihe von Untersuchungen

*) *Der erste Originalbeitrag von A. Lottermoser in der Kolloid-Zeitschrift über die Theorie der Koagulation der Hydrosole erschien in Band 6, 1910, also vor 32 Jahren. — Schriftleitung.*

[1]) A. L. und E. v. Meyer, J. prakt. Chem. **56**, 241 und **57**, 540 (1897).

[2]) R. Zsigmondy, Z. analyt. Chem. **40**, 697 (1901).

[3]) C. Paal und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 124 (1904); **38**, 1398 (1905); **40**, 1392 (1907) usw.

[4]) A. L., Chem. und chem.-techn. Vorträge, Habilitationsschrift (1900), S. 33.

[5]) A. L., J. prakt. Chem. **57**, 484 (1898).

[6]) A. L., J. prakt. Chem. **59**, 489 (1899).

[7]) A. L., Habilitationsschrift S. 54, 57 und 61.

[8]) Denigès, Ann. chim. phys. (7) **6**, 381.

über die Umsetzung zwischen Jod-, Brom-, Chlor-, Schwefelalkalien und anderen Salzen mit Anionen, die mit Silberionen wenig lösliche Silbersalze geben, mit Silbernitrat und anderen löslichen Silbersalzen in wässeriger Lösung[9]). Sie haben ergeben, daß man stets kolloide Silbersalze erhält, wenn man einmal gewisse ganz bestimmte Maximalkonzentrationen der reagierenden, löslichen Salze nicht überschreitet, und wenn man entweder die Lösung des Anions, mit dem das Silberion reagieren soll, in bestimmtem Überschuß läßt, man erhält dann einen negativ geladenen dispersen Silbersalzbestandteil der kolloiden Lösung, oder wenn das Silberion wieder in bestimmtem und zwar etwas größerem Überschuß bleibt, man erhält ein positiv geladenes disperses Silbersalz. Die Maximalkonzentrationen der reagierenden Salze hängen im wesentlichen von der Natur des mit dem reagierenden Ion verbundenen anderen Ions derart ab, daß sie um so geringer ist, je höherwertig dieses andere Ion ist. Es ist dies eine Bestätigung der Schulze-Hardy'schen Regel.

Weiter gelang es mir durch Umsetzung sehr schwach dissoziierter Quecksilber- und Kupfersalze in wässeriger und alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, wobei auch sehr schwach oder praktisch undissoziierte Säuren, die Zyanwasserstoffsäure, das Glykokoll bzw. der Azetessigester entstehen, ziemlich konzentrierte Metallsulfidhydrosole oder -alkosole von großer Beständigkeit und intensiver Farbkraft zu gewinnen[10]).

Wenn auch bereits bei einer Reihe von Untersuchungen gewisse Überlegungen physikalisch-chemischer Natur eine Rolle gespielt haben, so war ich doch im Laufe meiner Arbeiten immer mehr von der Notwendigkeit einer gründlicheren Kenntnis der physikalischen Chemie, im besonderen der Elektrochemie, überzeugt worden. Ich begrüßte es deshalb freudig, als mir Fritz Foerster Gelegenheit gab, sein Praktikum durchzuarbeiten. Ich konnte dies tun, weil ich mittlerweile die Assistentenstelle am organischen Institut aufgegeben hatte. Von besonders lehrreichem Einfluß wurde aber weiter meine Tätigkeit als Oberassistent im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, da ich dort unmittelbar unter F. Foerster's Aufsicht das Praktikum zu leiten hatte. Freilich ging es zuerst nicht ohne manche innere und auch äußere Schwierigkeiten ab. Dieselben verschwanden aber bald, je mehr ich mich in die Materie einarbeitete. Ich habe in dieser Beziehung F. Foerster unendlich viel zu danken.

Nunmehr hatte ich das Rüstzeug zu weiteren Untersuchungen auf kolloidchemischem Gebiet und benutzte es in der Folge ausgiebig, namentlich auch zum weiteren Eindringen in die Reaktionen zwischen Silberionen und Anionen, die wenig lösliche Silbersalze geben. So haben Seifert und Forstmann[11]) die Reaktionen zwischen Jodkalium bzw. Rhodanammonium und Silbernitrat genau quantitativ ohne und mit Schutzkolloid (Dextrin) und ebenso die gegenseitige Fällung von negativ und positiv geladenem Jodsilber studiert. Sie haben dabei bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten gefunden. Endlich hat Petersen[12]) die Titration von Chlor-, Brom-, Jod- und Rhodankalium mit Silbernitrat und die umgekehrte Titration von Silbernitrat mit den genannten Anionen elektrometrisch verfolgt. Diese Titrationen haben durch die Abweichungen der elektrometrischen Kurven von den theoretischen, die man bei Gegenwart von starker Säure findet, unzweifelhaft die Adsorption der im Überschusse vorhandenen, reagierenden Ionen an dem gebildeten Jodsilber erwiesen, nachdem ich schon frühzeitig mit A. Rothe[13]) die Adsorptionsisothermen von Jodkalium und Silbernitrat an Jodsilbergel hatte aufstellen können. Dies ist ein Beweis dafür, daß die hydrosolbildenden Ionen überhaupt durch ihre Adsorption die Peptisation eines wenig löslichen Stoffes bedingen.

Photographische Untersuchungen an den Halogensilbersolen hat R. Steudel[14]) angestellt. Mit überschüssigem Jodion dargestelltes, also negativ geladenes Jodsilbersol läuft im Lichte nicht an, dagegen solches mit überschüssigem Silberion gewonnenes, demnach positiv geladenes Jodsilbersol. Durch Zusatz oberflächenaktiver organischer Stoffe, Alkylsulfate bzw. Alkylpyridiniumbromid, nehmen die Halogensilbersole die Eigenschaften und die Ladung dieser oberflächenaktiven Stoffe an, ein Beweis, daß durch sie Halogenion bzw. Silberion von der Oberfläche des Halogensilbers verdrängt werden. Durch reduzierende Kationen wird auch ohne Belichtung nur das mit Alkylsulfaten beladene Bromsilber, durch

[9]) A. L., J. prakt. Chem. (2) **68**, 341 (1903); **73**, 374 (1905); Z. physik. Chem. **60**, 451 (1907); **70**, 239 (1910).

[10]) A. L., J. prakt. Chem. (2) **75**, 293 (1907).

[11]) A. L., W. Seifert und W. Forstmann, Kolloid-Z. **36**, Erg.-Bd. 230 (1925).

[12]) A. L. und W. Petersen, Z. physik. Chem. **133**, 69 (1928).

[13]) A. L. und Alfred Rothe, Z. physik. Chem. **62**, 359 (1908).

[14]) A. L. und R. Steudel, Kolloid-Z. **82**, 319; **83**, 37 (1938).

reduzierende Anionen nur das mit Alkylpyridiniumbromid beladene Bromsilber schnell reduziert und umgekehrt.

Ich habe nun schon etwas vorgegriffen. Es ist wohl natürlich, daß bald in mir der Wunsch nach einem selbständigen Institut für Kolloidchemie erwachte, doch war nicht die geringste Aussicht vorhanden, daß von Staats wegen ein solches geschaffen werden würde; denn das Verständnis für die Notwendigkeit, daß jeder Chemiker wenigstens einen Einblick in die Lehren der Kolloidchemie, und zwar nicht nur durch Vorträge, sondern auch durch experimentelle Betätigung haben müßte, war noch nicht bis zu den zuständigen Stellen durchgedrungen. Ja es gab damals und gibt vielleicht auch noch heute akademische Chemielehrer, die die Kolloidchemie als interessante Spielerei und als nichts weiter ansahen bzw. ansehen. Dagegen war damals schon das Interesse der chemischen Industrie an der Kolloidchemie äußerst rege, und das ist ja auch erklärlich. Gibt es doch kaum einen chemischen Betrieb, der nicht unmittelbar oder wenigstens mittelbar mit kolloidchemischen Vorgängen in Berührung kommt. So hatte mich schon frühzeitig die große Gerbereifirma Cornelius Heyl in Worms auf Betreiben ihres Chefchemikers Dr. Willy Euler als wissenschaftlichen Berater herangezogen, und der Generaldirektor dieser Firma, Pfaff, machte mir in der verständnisvollen Erkenntnis, wie notwendig die Bekanntschaft mit den Lehren der Kolloidchemie für die chemische Industrie ist, die uneigennützige Stiftung von 100000 M zur Errichtung eines Laboratoriums für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden. Leider fiel aber diese Stiftung bereits in den Anfang der Inflation. Ich hatte zwar schleunigst die Laboratoriumsexperimentiertische bestellt, die in dem mir von der Hochschule zugewiesenen Kellerraum aufgestellt werden sollten, damit war aber die Stiftungssumme aufgebraucht. Eine Bitte beim Volksbildungsministerium um Gewährung der Mittel für das Legen von Gas-, Wasser und elektrischer Leitung und der Anschlüsse an die Tische wurde mit der lakonischen Antwort abgetan, daß ich diese Ausgaben von den Stiftungsmitteln zu bestreiten hätte. Nun war guter Rat teuer. Ich wußte genau, daß das Institut niemals zustande kommen würde, wenn ich mir nicht auf irgendeine Weise Geld verschaffte. Da bin ich bei der chemischen Industrie betteln gegangen, und wieder war es diese Industrie, die mir aus der Not half. Eine ganze Reihe Sächsischer Fabriken steuerte mir namhafte Beträge bei, die es mir ermöglichten, mein erstes Institut in den bescheidenen Kellerräumen gebrauchsfähig zu machen. Bald waren alle Plätze desselben besetzt, und es begann eine rege Forschertätigkeit. Zum Glück wurden mehrere Sudetendeutsche und ein Japaner meine Schüler. Die ersteren unterstützten mich mit Tschechenkronen, der Japaner stiftete sogar ein Pfund Sterling. Mit diesem Reichtum wurde ich in die Lage versetzt, die notwendigsten Apparate, vor allem ein Spaltultramikroskop anzuschaffen, so daß die Grundlagen für eine erfolgreiche Forschertätigkeit gegeben waren. Noch waren aber weder das Institut noch ich selbständig, vielmehr war das Institut dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie angegliedert, dem schon seit einigen Jahren Erich Müller vorstand, nachdem F. Foerster das Institut für anorganische Chemie übernommen hatte, und ich nach wie vor Oberassistent des Instituts für Elektrochemie. Es galt nun, auch dieses Hindernis zu erstürmen. Wieder war es die chemische Industrie, die mir hierzu hilfreich und ausschlaggebend die Hand bot. Eine Kommission von maßgebenden Herren der Dresdner chemischen Industrie unter Führung von Dr. Volkmar Klopfer stellte beim Volksbildungsministerium den Antrag, das Institut für Kolloidchemie in ein selbständiges Institut umzuwandeln und mich zum Leiter desselben und planmäßigen Professor an der Technischen Hochschule Dresden zu ernennen. Zu meiner großen Freude fand dieser Antrag verständnisvolle Unterstützung des damaligen Personalreferenten im Ministerium, der trotz Sperrung von Beamtenernennungen den Antrag beim Minister durchsetzte. Nunmehr hatte ich festen Boden unter den Füßen und ein leistungsfähiges Institut. Zudem hatte ich die Genugtuung, der Technischen Hochschule Dresden ein Institut für Kolloidchemie verschafft zu haben.

Unterdessen war schon der Bau neuer chemischer Institute, der längere Zeit wegen der Inflation liegen geblieben war, wieder aufgenommen worden. Der Architekt derselben, Prof. Dr. Dülfer, trat auch mit mir in Verbindung und baute mir in dem für die Abteilung Elektrochemie und physikalische Chemie bestimmten Gebäude das Dachgeschoß, das zunächst nur als Reserve für dieses Institut vorgesehen war, zum Institut für Kolloidchemie aus. Bereits zu Weihnachten 1925 fand der Umzug aus dem alten Institut im Keller, dem ich heute noch eine dankbare Erinnerung bewahre, in die neuen schönen Räume statt, in denen gar bald die aufgestellten Experimentiertische für den Andrang nicht mehr ausreichten und neue Plätze geschaffen werden

mußten, die zeitweise sämtlich mit Diplomanden und Doktoranden besetzt waren. Themen für Doktor- und Diplomarbeiten waren genug vorhanden, zudem ich, durch manche gutachtliche Tätigkeit angeregt, mich immer mehr auch technischen Problemen zuwandte, ohne daß ich deshalb rein wissenschaftliche Untersuchungen vernachlässigt hätte.

An wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigten mich das Problem der Jodstärke und ähnlicher Jodsorptionsverbindungen mit Steude[15]), mit Ott[16]), mit Hermann[17]). Namentlich die Untersuchungen von Ott ergaben durch Verteilung des Jods zwischen Tetrachlorkohlenstoff bzw. Benzol und Stärkelösung, daß das Jod in Jodkalium zunächst mit Stärke eine Adsorptionsverbindung bildet, daß aber dann während langer Zeit langsam weiter Jod aufgenommen wird, also eine Sorption einsetzt. Aus dem Gleichgewicht $J_2 + J^- \rightleftharpoons J_3^-$ wird wesentlich J_3^- aufgenommen, während die übrigen Molekelarten J_2, J^-, KJ_3 und KJ zum Teil sogar aus der Oberfläche der Stärke verdrängt werden.

Nachdem ich schon frühzeitig durch Ultrafiltration und analytische Chlorbestimmungen im Ultrafiltrat mit Maffia[18]) habe ermitteln können, daß das Chlor in Ferrioxydhydrosolen im Adsorptionsgleichgewicht zum Ferrioxyd steht, suchte ich durch Ultrafiltration und rationelle Analyse die Zusammensetzung verschiedener Oxydhydrosole, ähnlich wie es bereits Wintgen[19]) durchgeführt hatte, zu ergründen, wobei die potentiometrische Chlorbestimmung eine Hauptrolle spielte[20]), und ich wieder darauf ausging, das Adsorptionsgleichgewicht in den Hydrosolen festzustellen, indem ich ausgehend von einem Stammsol die rationelle Analyse und Ultrafiltration an Verdünnungsreihen durchführte. Weiter beschäftigten mich mit May[21]) die Elektrolytkoagulation, die unregelmäßigen Reihen und die gegenseitige Flockung von kolloiden Lösungen mit entgegengesetzt geladenen Anteilen und mit Chang[22]) die Ladung der dispersen Anteile und ihre Beeinflussung durch Elektrolytwirkung namentlich auch solcher Elektrolyte, die unregelmäßige Reihen geben. Fritzsche[23]) endlich hat dann eine brauchbare Methode gefunden, elektrometrisch die Chlorionenkonzentration in Ferrioxydhydrosolen zu bestimmen und Überführungsmessungen an solchen Solen durchzuführen.

Dann wurden mit Schmole[24]) Versuche über das Ausfrieren von Oxydhydrosolen ausgeführt, nachdem ich schon früher mehrfache Untersuchungen über dieses Thema angestellt hatte. Dieselben haben vor allen Dingen gezeigt, daß sehr elektrolythaltige derartige Hydrosole das Ausfrieren unverändert aushalten, während bis zu einer gewissen Reinheit dialysierte zerstört werden, indem sich blättchenartige Ausscheidungen bilden, und daß das vom Ferrioxyd eingeschlossene Chlor nur sehr langsam abgegeben wird. Auch mein ältester Sohn[25]) hat seine chemische Doktorarbeit dem Ausfrieren von Oxydsolen und -gelen gewidmet und konnte feststellen, daß diese Behandlung ohne Ausnahme an den Oxyden eine Verschärfung der Interferenzen der Debye-Scherrer-Diagramme zur Folge hat. Langenscheidt[26]) endlich konnte eine individuelle Abnahme der Löslichkeit der Oxyde in Säuren nach dem Ausfrieren beobachten, die natürlich mit der verstärkten Kristallisation Hand in Hand geht.

Auch kinetische Untersuchungen beschäftigten mich wiederholt. So studierte R. Lehmann[27]) die Katalyse von Hydroperoxyd und Perborat durch kolloides Mangandioxyd, welches bei der Einwirkung von Permanganat auf jene beiden Persalze entsteht, und W. Eichler[28]) die Katalyse von Hydroperoxyd durch kolloides Wolfram. Weiter wurde die durch Wasserzersetzung bewirkte Reaktion:

$$K_2HgS_2 \rightleftharpoons K_2S + HgS,$$

durch die sich unter Umständen das Hydrosol des Merkurisulfids bildet, und die ich bereits früher

[15]) A. L. und M. Steude, Z. angew. Chem. **34**, 427 (1921) und **37**, 84 (1924).

[16]) A. L. und A. Ott, Kolloid-Z. **52**, 138 (1930).

[17]) A. L. und L. Hermann, Z. physik. Chem. **122**, 1 (1926).

[18]) Paul Maffia, Kolloid-Beih. **3**, 85 (1911).

[19]) R. Wintgen, z. B. Z. physik. Chem. **109**, 378 (1924).

[20]) F. Friedrich, H. M. Hübner, A. Szabo, Z. Elektrochem. **30**, 391 (1924); Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 808 (1924).

[21]) A. L. und K. May, Kolloid-Z. **58**, 61 und 168 (1932).

[22]) A. L. und Ta-Yü Chang, Kolloid-Z. **64**, 268 (1933).

[23]) A. L. und H. Fritzsche, Kolloid-Z. **80**, 44 und 166 (1937).

[24]) A. L. und G. Schmole, Kolloid-Z. **89**, 328 (1939).

[25]) A. L. und E. Lottermoser, Kolloid-Beih. **38**, 1 (1933).

[26]) A. L. und F. Langenscheidt, Kolloid-Z. **58**, 336 (1932).

[27]) A. L. und R. Lehmann, Kolloid-Z. **29**, 250 (1921).

[28]) A. L. und W. Eichler, Z. Elektrochem. **35**, 610 (1929).

als Übungsbeispiel für das kolloidchemische Einführungspraktikum empfohlen hatte[29]), von Evelyn Hänel[30]) und später ausführlicher von Georg v. Hessling[31]) mit Hilfe elektrooptischer Messungen kinetisch verfolgt. Es ergab sich, daß diese Reaktion ebenso katakinetisch verläuft wie die von mir früher schon auf dem gleichen Wege studierte Reaktion:

$Na_2WO_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons WO_3 + H_2O + 2\,NaCl$[32]).

Dagegen gehören Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an Alkylsulfaten, die ich mit Püschel[33]), und an Alkylpyridiniumchloriden, die ich mit Frotscher[34]) ausführte, schon mehr zu technischen Untersuchungen, wenn auch mit Anwendung physikalisch-chemischer Methoden.

Ausgiebige Oberflächen- und Grenzflächenspannungsmessungen, auch zum Teil unter Ausschluß der Luftkohlensäure, führte ich an eben diesen Alkylverbindungen und dann reinen Seifenlösungen durch. Winter[35]), der einen besonders geeigneten Ringabreißapparat konstruierte, Schladitz[36]), Stoll[37]) und Baumgürtel[38]) waren dabei meine Mitarbeiter. Im Laufe dieser Untersuchungen hatte sich aber herausgestellt, daß trotz Fernhaltung der Luftkohlensäure in reinen Seifenlösungen rechte Unregelmäßigkeiten auftraten. Giese[39]) konnte dann feststellen, daß die Gefäßform, die Oberflächengröße der zu messenden Lösung, die Füllhöhe derselben in den Meßgefäßen, die Zeit und endlich die Art der Benetzung des Abreißringes diese Unregelmäßigkeiten bedingen. Reproduzierbare Werte waren nur durch Konstanthaltung dieser Einflüsse zu erhalten, wobei noch offen blieb, ob diese den wahren Werten genau entsprechen. Flammer[40]) endlich studierte den Einfluß oberflächenaktiver organischer Stoffe auf die Ausscheidung von Kalkseife aus künstlich gehärtetem Wasser.

Schon frühzeitig hatte ich mich dem Problem der Tonverflüssigung durch kohlensaure und Ätzalkalien gewidmet. M. Böttcher[41]), Joh. K. Neubert[42]) und Schmidl[43]) haben dieses Thema bearbeitet. Sie fanden, daß kohlensaure Alkalien ein Maximum der Verflüssigung bei bestimmter, für jedes Salz anderer Konzentration zeigen, daß sich Alkalien zunächst ebenso verhalten, dann aber mit der Zeit eine Rückverflüssigung hervorrufen, ohne daß eine wesentliche Mehraufnahme von Alkali durch den Ton zu verzeichnen wäre. Kalziumionen hindern die Verflüssigung, Humussubstanz begünstigt sie. Bekanntlich wird die Verflüssigung des Tones und Kaolins schon lange für das Tongießverfahren angewendet.

Auch der Viskoseprozeß erregte, veranlaßt durch gutachtliche Betätigung, bald mein Interesse. Eine Reihe von Mitarbeitern unterstützte mich bei der Bearbeitung dieses Problems. E. Radestock[44]) studierte die Aufnahme von Alkalien durch verschieden vorbereitete Zellstoffe, die dabei auftretende Quellung, die Umwandlung der Alkalizellulose in Viskose, ihre Lösung und die Zähigkeit derselben in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Vorreife der Alkalizellulose und von der Konzentration des verwendeten Alkalis, aus dem sie entstanden war. F. Schwarz[45]) untersuchte den Einfluß des Sauerstoffs auf die Alkalizellulose und die Viskoselösung und fand, daß letztere um so mehr an Zähigkeit einbüßt, je länger die Alkalizellulose mit Sauerstoff behandelt worden war, während eine sehr zähe Viskoselösung erhalten wird, wenn die Alkalizellulose unter Sauerstoffabschluß, z. B. unter Wasserstoff oder Stickstoff, aufbewahrt wurde. Außerdem verfolgte er den Reifungsvorgang der Viskoselösung unter dem Einfluß von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Die Beeinflussung der Alkalizellulose und der Viskoselösung durch Luftsauerstoff habe ich dann noch mit Hygen[46]) und Wultsch[47]) nach der Stau-

[29]) A. L., Kolloid-Z. **66**, 188 (1934).
[30]) A. L. und E. Hänel, Verh. naturw. Ges. Isis (Dresden 1934), 195.
[31]) A. L. und G. v. Hessling, Kolloid-Z. **75**, 184 (1936).
[32]) A. L., Kolloid-Z. **15**, 145 (1914).
[33]) A. L. und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).
[34]) A. L. und H. Frotscher, Kolloid-Beih. **45**, 303 (1937).
[35]) A. L. und Winter, Kolloid-Z. **66**, 276 (1934).
[36]) A. L. und E. Schladitz, Kolloid-Z. **63**, 295 und **64**, 44 (1933).
[37]) A. L. und F. Stoll, Kolloid-Z. **63**, 49 (1933).
[38]) A. L. und B. Baumgürtel, Kolloid-Beih. **41**, 73 (1934).
[39]) A. L. und E. Giese, Kolloid-Z. **73**, 155 und 276 (1935).
[40]) A. L. und H. Flammer, Kolloid-Beih. **45**, 359 (1937).
[41]) M. Böttcher, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **42**, 117 (1909).
[42]) Joh. K. Neubert, Kolloid-Beih. **4**, 261 (1913).
[43]) A. L. und E. Schmidl, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 129 (1931).
[44]) A. L. und H. Radestock, Z. angew. Chem. **40**, 1506 (1927); **42**, 1151 (1929).
[45]) A. L. und F. Schwarz, Z. angew. Chem. **43**, 16 (1930).
[46]) K. Hygen, Dissertation (Dresden 1936).
[47]) A. L. und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 188 (1938).

dinger'schen Methode durch Viskositätsmessungen der Lösungen der aus Alkalizellulose bzw. Viskoselösung regenerierten Hydratzellulose in Kupferoxydammoniaklösung verfolgt. Wir haben feststellen können, daß das Zellulosemolekül in der Alkalizellulose durch Sauerstoff je nach der Zeitdauer der Einwirkung immer mehr verkleinert wird, während in der Viskoselösung durch Sauerstoff kein weiterer Abbau des Zellulosemoleküls erfolgt. Schiel[48]) befaßte sich mit dem Einfluß der Zusammensetzung des Fällbades auf den Querschnitt des beim Spinnen entstehenden Fadens. Je höher der osmotische Druck des Fällbades ist, erzeugt durch Zusatz von Natriumsulfat zur fällenden Schwefelsäure, um so unregelmäßiger wird der Querschnitt, weil der zuerst schlauchartige Faden beim Spinnen um so stärker zusammenfällt.

Auch einige gerberische und färberische Themen wurden in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Mit Hennig[49]) studierte ich die Aufnahme von Alkalien und kohlensauren Alkalien durch Hautpulver als Vorstudien für den Äscherungsprozeß. Wir fanden für Alkalien eine ideale Adsorption, wenn sie karbonatfrei angewendet wurden. Die Aufnahme von Alkalikarbonaten ergab insofern interessante Verhältnisse, als aus dem Gleichgewicht z. B.

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

wesentlich Alkali aufgenommen, dagegen Bikarbonat von der Oberfläche verdrängt wird. Unveröffentlichte Versuche über die Aufnahme von Chromisalzen durch Hautpulver zeigten, daß hier sich schnell eine Adsorption vollzieht, während langsam noch monatelang weiter Chrom von dem Hautpulver aufgenommen wird, ohne daß ein Gleichgewicht zu erreichen gewesen wäre.

Die Quellungsvorgänge an Baumwolle bei der Aufnahme saurer Farbstoffe, wobei die nichtsubstantiven Farbstoffe eine negative Adsorption infolge stärkerer Wasseraufnahme zeigten, wurde von Csallner[50]), an Hautpulver bei der Aufnahme von Säuren, wobei nach Adsorption in niederen Konzentrationen, bei höheren Konzentrationen der starken Säuren eine chemische Bindung der Säure mit der Hautsubstanz festgestellt werden konnte, wurde von Tacheci[51]) untersucht.

Sehr verwickelte Verhältnisse der Aufnahme von Alkalien und Neutralsalzen durch Baumwolle fand Hönsch[52]), ferner konnte Ettl[53]) zeigen, daß die Aufnahmekurve von Alkalien an Wolle anders verläuft als die Abgabekurve, offenbar eine Adsorption von einer chemischen Bindung überlagert wird, und auch die Wollquellung hierbei eine Rolle spielt. Dann untersuchte Thiele[54]) die Quellung der Hautblöße bei der Aufnahme von Salzsäure. Weiter studierte Gansel[55]) die Ladungsverhältnisse von Zellulose und verschiedenen Zellulosederivaten, und P. Neubert[56]) konnte durch Untersuchung der Aufnahme und Abgabe von Farbstoffen durch rohes und gebleichtes Stroh feststellen, daß saure Farbstoffe reversibel aufgenommen werden, substantive und basische dagegen nicht. Allerdings wird das Bild durch gleichzeitige Quellung des Strohes etwas verwickelt.

Endlich studierte H. Detzner[57]) die Aufnahme von basischen Farbstoffen durch Kaoline und Tone und fand, daß hier ein chemischer Austausch von Kationen der Tone mit dem Farbstoffkation eintritt, demnach in der Lösung nach dem Anfärben des Tones das von diesem abgegebene Kation mit dem Anion des anfärbenden basischen Farbstoffes quantitativ zu ermitteln ist.

In dieses Kapitel gehören auch Untersuchungen über die Gerbung der Gelatine durch Formaldehyd (unveröffentlicht) und durch Alaun, die W. Matthaes[58]) durchführte. Dieser konnte dabei gleichzeitig feststellen, daß die Erstarrung der Gelatine ähnlich wie die Ausscheidung von Alkalisalzen der Fettsäuren aus ihren Lösungen einem Kristallisationsprozeß an die Seite zu stellen ist, da diese Vorgänge mit einer Wärmeentwickelung verbunden sind[59]).

Adsorptionsversuche von Katalase an Aluminiumoxydhydraten führte Cl. Jung[60]) und von

[48]) A. L. und C. Schiel, Z. angew. Chem. **43**, 80 (1930).
[49]) A. L. und Br. Hennig, Kolloid-Z. **32**, 51; Collegium **637**, 151 (1923).
[50]) A. L. und A. Csallner, Kolloid-Z. **56**, 327 (1931).
[51]) A. L. und F. Tacheci, Kolloid-Z. **57**, 56 (1931).
[52]) A. L. und W. Hönsch, Kolloid-Z. **57**, 206 (1931).
[53]) A. L. und W. Ettl, Melliands Textilber. **11**, 627 und 709 (1930).
[54]) A. L. und H. Thiele, Kolloid-Z. **57**, 343 (1931).
[55]) A. L. und L. Gansel, Melliands Textilber. **12**, 407 (1931).
[56]) A. L. und Paul Neubert, Kolloid-Beih. **45**, 149 (1936).
[57]) Herbert Detzner, Dissertation (Dresden 1928).
[58]) Werner Matthaes, Kolloid-Z. **49**, 103 (1929).
[59]) A. L. und W. Matthaes, Z. physik. Chem. Abt. A **141**, 129 (1929).
[60]) A. L. und Cl. Jung, Kolloid-Beih. **41**, 239 (1935).

aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an durch ihr Kristallgitter definierten Aluminiumoxyden K. Edelmann[61]) durch. Es sollten durch diese Arbeiten die Grundlagen für die chromatographische Trennung von Eiweißspaltprodukten geschaffen werden.

Auch einige elektrochemische Arbeiten wurden unter meiner Leitung durchgeführt. So widmeten sich K. Falk[62]) und H. Walde[63]) der elektrochemischen Ansäuerung von Natriumchromatlösung und Überführung desselben in Bichromat mit und ohne Diaphragma. In Fortsetzung dieser Arbeiten habe ich dann die elektrochemische Ansäuerung auf die Lösungen von Natriumwolframat übertragen können[64]). Die Anodenlösung ergibt dabei mit Leichtigkeit bei entsprechend abgemessener Strommenge beim Einengen die Ausscheidung des verhältnismäßig wenig löslichen Parawolframats. Durch weitere Ansäuerung kann man aber auch zum Tetrawolframat und kolloiden noch saueren Wolframaten bis endlich zur Ausscheidung von gelber Wolframsäure gelangen. Ferner ist hier eine Arbeit von H. Brehm[65]) zur Galvanostegie des Zinns, die eine gute Vorschrift bringt, einen glatten Zinnüberzug auf Kupfer zu erzeugen, und Versuche von S. Bausch[66]) zur Darstellung kolloiden Silbers durch Elektrolyse zu erwähnen. Es konnte nachgewiesen werden, daß es auf direktem elektrolytischem Wege unmöglich ist, kolloides Silber darzustellen; wo es entsteht, tritt es stets nur sekundär auf.

Die Darstellung meiner Tätigkeit als Kolloidchemiker würde aber gänzlich unvollständig sein, wenn ich nicht in Dankbarkeit meiner engsten Mitarbeiter gedenken wollte. Da ist zuerst mein langjähriger, treuer Helfer und Assistent Erich Buchholz zu nennen, der mich einmal in der Leitung des Einführungspraktikums für Kolloidchemie mit seinem hervorragenden Lehrtalent auf das wirksamste unterstützt und manche lehrreiche Übungsaufgabe ersonnen und neu eingeführt hat und dann auch selbst mit schwierigen Untersuchungen an der Antimonsäure mit Vieweger[67]) und allein an der Wolframsäure tätig war, wobei ihm die Entdeckung mehrerer Wolframsäuren gelang[68]), ganz abgesehen von seiner wertvollen Hilfe bei der Erst-, der Neueinrichtung und der Erweiterung des Instituts, der Neuanschaffung und auch Neukonstruktion von Apparaten[69]). Er steht heute auf Vorposten in der Zellwollindustrie in Litzmannstadt, hat sich aber bereits eine Dozentur in Dresden erworben, die später auf die Reichsuniversität Posen übertragen worden ist.

Weiter gedenke ich in Dankbarkeit meines zweiten Assistenten Richard Schmied, der mich namentlich bei der Leitung von Doktor- und Diplomarbeiten unterstützt hat. Er selbst hat seine Doktorarbeit über die konduktometrische Titration von Aluminium- und Chromisalzen mit Alkali und die dabei auftretende Verolung basischer Salze durchgeführt[70]). Die gleiche Erscheinung studierte er mit Chü[71]) bei der potentiometrischen Titration an Chromisalzen.

Endlich danke ich noch meinem treuen Laboratoriumsgehilfen Bruno Miksch, der in nimmermüder Tätigkeit die Apparaturen meines Instituts instand hielt und selbst nach meinen und meiner Schüler Angaben neue Apparate mustergültig konstruierte. Er ist noch heute bei meinem Nachfolger im Institut für Kolloidchemie tätig.

So wäre ich am Ende dieser Darstellung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit angelangt. Es war mir natürlich nur möglich, ganz kurz die Hauptzüge derselben wiederzugeben, so daß manche Arbeit, die aus meinem Institut hervorgegangen ist, unerwähnt bleiben mußte. Ich bitte diejenigen meiner Schüler, welche in diesen Zeilen nicht genannt wurden, dies nicht als eine Zurücksetzung aufzufassen, sondern unter dem Gesichtspunkte zu verstehen, daß ich den Umfang dieser Übersicht nicht über Gebühr ausdehnen wollte.

---

[61]) A. L. und K. Edelmann, Kolloid-Z. **83**, 262 (1938).

[62]) A. L. und K. Falk, Z. Elektrochem. **28**, 366 (1922).

[63]) A. L. und H. Walde, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 368 (1924).

[64]) A. L., Kolloid-Z. **30**, 346 (1922).

[65]) A. L. und H. Brehm, Z. Elektrochem. **27**, 573 (1921).

[66]) A. L. und S. Bausch, Z. Elektrochem. **32**, 87 (1926).

[67]) E. Buchholz und H. Vieweger, Kolloid-Beih. **51**, 178 (1940).

[68]) E. Buchholz, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 149, 225 (1940).

[69]) A. L. und E. Buchholz, Z. Elektrochem. **33**, 514 (1929).

[70]) A. L. und Rich. Schmied, Kolloid-Beih. **45**, 211 (1937).

[71]) A. L., Rich. Schmied und Peh-Chuan Chü, Kolloid-Z. **92**, 129 (1940).

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Gas-Gestalten.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).*)

(Eingegangen am 8. Mai 1942)

Wo. Ostwald erinnert in seinem Bericht über die Metastasen an die Annahme einer Art von Oberflächenspannung auch im gasähnlichen Zustand: Den „Nebelstrahl" bei ausströmenden schweren Teernebeln, eine gewisse Formbeständigkeit von Wolken usw. Dazu gehören auch die Beobachtungen von Laubenheimer, der in einigem Abstand über einem runden Schälchen mit einem desinfizierend wirkenden ätherischen Öl einen größeren, mit Bakterien beimpften Nährboden erbrachte. Das Schälchen spiegelte sich gewissermaßen im letzteren; denn der koloniefrei gebliebene Teil des Nährbodens gab ziemlich scharf begrenzt die runde Schalenform wieder. Man braucht übrigens nur ein indikatorhaltiges Papier in gleicher Art über einem Schälchen z. B. mit HCl anzubringen. Zur Zeit der früher benutzten Holzkassetten wurden oft Verschleierungen der Bromsilberplatten beobachtet, wenn sie längere Zeit in einer frischeren Kassette gelagert hatten. Es handelte sich um den Russel-Effekt, d. h. um das Freiwerden von H_2O_2 aus dem Harz des Kassettenlackes. Oft war dabei die Struktur des Holzes genau wiedergegeben, obgleich der Abstand der Platte von ihm einige Millimeter betrug.

Diese Zeilen sind veranlaßt durch die Beobachtung eines Russel-Effektes an einem photographischen Papier, der noch viel seltsamer als

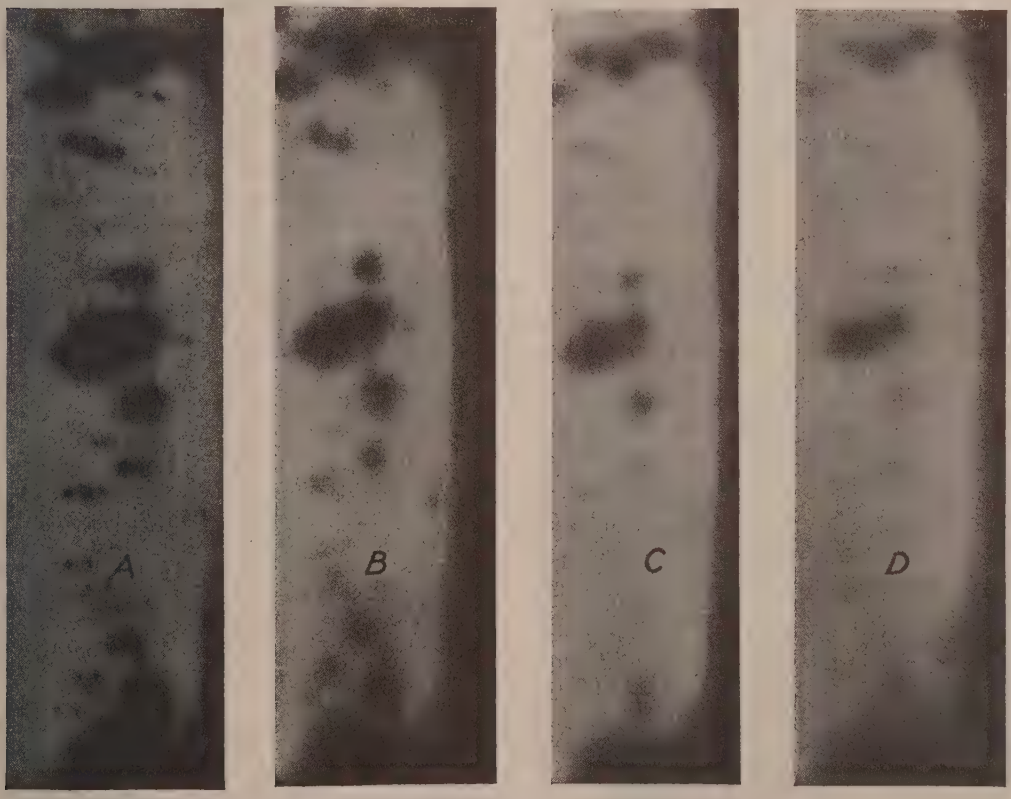


Fig. 1. in natürlicher Größe.

*) *Der erste Originalbeitrag von R. E. Liesegang über die Formung der Gelatine durch Salzniederschläge und Kristalle erschien in Band 1 der Kolloid-Zeitschrift, 1907, also vor 35 Jahren. — Schriftleitung.*

das Vorgenannte ist, und für den die Deutung noch aussteht.

Die früher viel verwendeten Auskopierpapiere, d. h. AgCl-Papiere mit einem $AgNO_3$-Überschuß, wurden bei sehr langem Lagern gelb bis braun, auch auf der Rückseite, wohin ein Teil des $AgNO_3$ diffundiert war. Diese Reduktion des Silbers wurde durch Zutritt des Luftsauerstoffs gefördert. Diese paradoxe Wirkung der Luft wurde wohl durch die Bildung von Peroxyden bei der Oxydation des Kolophoniums der Papierleimung herbeigeführt.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit einiger postkartenstarker Papiere für photographische Zwecke waren diese mit einer 5proz. $AgNO_3$-Lösung getränkt und nach dem Trocknen in Ceresin-Papier dann in einen lichtdichten Umschlag verpackt worden. Nach jahrelangem Lagern erwies sich die allgemeine Vergilbung (durch langsame Reduktion des $AgNO_3$) als sehr gering. Aber es zeigten sich einige größere tiefschwarze Flecken, die in gleicher Anordnung auf vier aufeinanderfolgenden Blättern wiederkehrten. Jedes Blatt zeigte sie sowohl auf der Vorder- wie auch auf der Rückseite. Bei dem an das Ceresin-Papier anstoßenden Blatt waren sie am größten; beim vierten Blatt der Packung am kleinsten. Den Flecken entsprachen leichte Knicke im Ceresin-Papier. Hier hatte Luft durchdringen können und hatte den Russel-Effekt veranlaßt. (Die Dicke der Blätter war: A = 0,29, B = 0,15, C = 0,13, D = 0,13 mm.) Wie sich die Luft hier fast strahlenartig ausbreiten konnte, ist noch unerklärt.

Die Annahme, daß der Luftsauerstoff die Reduktion des $AgNO_3$ gefördert habe, wird gestützt durch die Beobachtung an einer anderen Packung eines viel kürzer gelagerten Auskopierpapieres. Die Blätter waren Schicht gegen Schicht verpackt. Zwischen den Rückseiten lag je ein Blatt dünnen Strohpapiers, das viel zur Erhöhung der Haltbarkeit verwendet wurde. Die beiden Rückseiten, welche in dem Paket aufeinander folgten, verhielten sich grundverschieden. Das eine war noch fast farblos, das andere stark bräunlich gesprenkelt. Es ergab sich, daß das Strohpapier auf der einen Seite glatt, auf der anderen leicht rauh war. Die in den Tälern der letzteren Seite eingeschlossene Luft hatte die Struktur des Strohpapiers scharf auf die Rückseite des photographischen Papiers übertragen. Eine Wirkung auf das nächste Blatt war hier allerdings nicht vorhanden.

Zusammenfassung.

Beispiel einer fast strahlartigen Ausbreitung von Luft durch mehrere Blätter dicken Papiers hindurch.

Die Fasertonerde und ihre Anwendung als Adsorbens für Adsorptiometrie und Chromatoskopie.

*Von Hans Wislicenus (Dresden-Tharandt).**)

Inhalts-Übersicht.

Anorganisch-organische Analogie der Fasergestaltung. — Mikroskopische Struktur und lokalisierte Doppelbrechung. — Abweichungen von der Parallele: Sprödigkeit und Elastizität. — Starrdisperser Zustand. — Raumgewicht, Sperrigkeit. — Eignung als Adsorbens, besonders als Al_2O_3-Faser. — Entstehung und Zubereitung verschiedener Tonerdepräparate. — Das Wachsen der „freigewachsenen Tonerdefaser" (fr-Fasertonerde"). — Präparative Darstellung der „pr-Fasertonerde" als Adsorbens für die Filteradsorptiometrie. — Beurteilung nach Raummaß. — Rüttel- und Saugzentrifuge. — Adsorptionsleistungen. — Chromatoskopie im gewöhnlichen und im UV.-Licht. — Gleiche Gerbstoffadsorption wie „Hautpulver". — Fasertonerde-Metallkatalysatoren. — Adsorptiometrische Analyse. — Schüttel- (bzw. Schwenk-) und Filterverfahren. — Praktische Ausführung der Filteradsorptionsanalyse. — Automatischer Adsorptionsapparat. — Schlußbemerkung.

*) *Der erste Beitrag von H. Wislicenus, ein Autorreferat über seine Untersuchungen an Fasertonerde,. erschien in Band 2, Oktober 1907, also vor 35 Jahren. — Schriftleitung.*

Über die gewachsene Tonerdefaser und ihre Oberflächenwirkungen war 1908, Band 2 der Kolloid-Zeitschrift, 2. Supplementheft S. 11-20, das Wesentlichste berichtet worden. Dem Begründer und Herausgeber dieser Zeitschrift sowie dem Verlag habe ich zu danken für die Gelegenheit, die Untersuchung und Anwendung der Fasertonerde mit Ergänzungen und einigen Verbesserungen hier nochmals vorzubringen, um in einer Zusammenfassung der Beobachtungen und Erfahrungen etwas eingehendere Unterlagen für die gelegentliche Berührung des Gegenstandes durch andere zu geben.

In langer Zeit, vom 2. bis zum 100. Band der Kolloid-Zeitschrift, hat dieses sonderliche Material gelegentlich weitere Durchprüfung und Anwendung, in meinem Laboratorium vorwiegend zur quantitativen adsorptiometrischen Bestimmung und Trennung leicht adsorbierbarer, vor allem kolloider Aufbaustoffe der (holzbildenden)

Pflanzensäfte und Pflanzenextrakte, erfahren[1]) und auch verschiedentlich Beachtung bei Chemikern und bei Botanikern[2]) gefunden. Meine bisherigen Mitteilungen sind, außer in der Kolloid-Zeitschrift, über einige für Chemiker im allgemeinen nicht so leicht zugängliche Fachblätter verstreut und deshalb in der Fußnote 1) genannt. Die experimentellen und Zahlen-Belege sind in den Einzelmitteilungen über die Prüfung von Pflanzensäften, Extrakten, Farbstoffen, Klebstoffen usw. auf adsorbierbare, meist hochmolekulare kolloide Anteile (Gerbstoffe, lösliche Stärke, Eiweiß, auch synthetische substantive und nicht basische Farbstoffe usw.) gegeben. Bei meinem sehr vorgeschrittenen Lebensalter kann ich nicht mehr damit rechnen, für weitere Einzelberichte noch Raum und Zeit zu finden. Es sollen diese Mitteilungen hier nur die Angaben für die zweckmäßige formgestaltende Herstellung der Fasertonerde und ihre methodische Anwendung mit besonderen adsorptiometrischen Analysen-einrichtungen behandeln.

Gestaltbildung der Tonerdefaser.

Die „frei gewachsene" und großfaserige Tonerdefaser bildet nicht bloß morphologisch, rein äußerlich, sondern auch nach ihrer stofflichen Entstehung und in ihren physikochemischen Eigenschaften und kolloidchemischen Reaktionserscheinungen bis in letzte Einzelheiten ein so „weitgehend ähnliches Analogon" zu manchen in Organismen natürlich gewordenen organischen Membran- und Fasergebilden, daß auch gerade ihre rein chemische Gegensätzlichkeit als anorganische Substanz auch in theoretischer Hinsicht von Interesse ist. Die Berechtigung, von weitgehender Analogie der Beschaffenheit und des Verhaltens zu reden, entspricht den belangreichen Ausführungen von Ernst Mach, „Die Ähnlichkeit und die Analogie als Leitmotiv der Forschung"[3]).

Ohne weiteres erkennbar ist diese anorganisch-organische Parallele an den früher (in der eingangs erwähnten Abhandlung) wiedergegebenen charakteristischen Mikrophotogrammen. Weitere mikroskopische und polarisationsmikroskopische Aufnahmen sind im „Papierfabrikant", Fest- und Auslandsheft **1933**, S. 74/76, abgebildet und besprochen. Das Wesentliche dieser Erscheinung möge auch hier weiter in einer mikroskopischen und zwei polarisationsmikroskopischen Bildbelegen dargestellt werden (Fig. 1 bis 3). Von besonderem Interesse ist die von L. Jost und mir (Thar. Jahrb. 1909) mikroskopisch bzw. mikrophotographisch festgestellte, sehr auffallende Doppelbrechung, die in der frei gewachsenen Tonerdefaser stellenweise, wie auch in organisch gewachsenen Naturfasern — dort aber meist über die ganze Faserlänge — im Polarisationsmikroskop sich zeigt, nach Jost und Ambronn auch als Pleochroismus unter den Gipsblättchen sehr schön hervortritt, namentlich wenn Stoffe mit eigener Doppelbrechung adsorbiert sind. Die Erscheinung der lokalisierten Doppelbrechung, die nach Jost beim Benetzen mit Wasser und anderen Flüssigkeiten verschwindet und auf örtlich begrenztem „anisotropem" Aufbau beruht, ist natürlich keine innermolekulare Eigenheit der gewachsenen Tonerde, sonst müßte sie ja stets über die ganze Faserlänge, wie meistens, aber nicht immer bei Naturfasern, bleibend bestehen. Jost und Ambronn haben beide diesen auffallenden Erscheinungen eingehende mikroskopische Untersuchungen der Fasertonerde gewidmet (loc. cit., Fußnote 2) und sind dabei zu bemerkenswerten mikroskopischen Sicherstellungen, auch über die Adsorption, insbesondere von Jod an die Tonerde, gelangt. Mag diese Bindung auch nachträglich und teilweise in valenzchemische Bindung übergehen, so ist sie doch zunächst als die dem Botaniker als Apposition (und „Intussuszeption"), der Kolloidchemie als Adsorption an die äußerst stark aufgeteilte Oberfläche mit ihrer chemischen oder elektrochemischen Gitter-Restvalenz bekannt. Mechanische Wiederablösung ohne Veränderung des festen Adsorbens ist erkennbar. Die rein botanisch-morphologischen Wahrnehmungen Jost's und die mikroskopisch-kolloidchemischen Beobachtungen Ambronn's lassen schließlich mit meinen chemischen und kolloidchemischen Feststellungen der gestaltbildenden Entstehung

[1]) Z. angew. Chem. **1904**, 801; Z. analyt. Chem. **44**, 96, 626 (1905); Ledermarkt-„Collegium" **1905**, Nr. 156, 45; **1905**, Nr. 166, 230/2; **1905**, Nr. 170, 261; **1906**, Nr. 197/8; **1906**, Nr. 244/5 (Kl. Pr.); **1907**, Nr. 255/6; **1907**, Nr. 317/8; Dresdener Vers. d. Dtsch. Naturforscher und Ärzte II, 1. Hälfte, 94; Chemiker-Ztg. **1907**, Nr. 77; Z. chem. Apparatenk. **1907**, III, Nr. 4; Kolloid-Z. **1908**, 2. Suppl. 11; Tharandter Forstl. Jahrb. **60**, 313 (1909); Festgabe z. Leipziger Univ.-Jubiläum; Kolloid-Z. **6**, 17 (1910); Z. angew. Chem. **27**, 504 (1914); Kolloid-Z. **27**, 209 (1920); **34**, 201 (1923); Cellulosechemie **6**, 45 (1925); Naturwiss. **18**, 387; Alexanders Colloid Chemistry **1**, 268 und **4**, 76; Tharandter Forstl. Jahrb. **1931**, 211, 221; Papierfabrikant, Fest- und Auslandsheft **1933**, 63; Cellulosechemie **14**, 149 (1933).

[2]) L. Jost, Tharandter Forstl. Jahrb. **60**, 331 (1909); und H. Ambronn, Kolloid-Z. **6**, H. 4 (1910).

[3]) Wi. Ostwald's Ann. Naturphilosophie **1**, 5 (1902).

Fig. 1. Tonerdefaser im durchfallenden Licht.

Fig. 2. Tonerdefaser.
Doppelbrechung über eine ganze Tonerdefaser.

und des Verhaltens dieses Faser-Analogons auch biologisch belangreiche theoretische und begriffliche Betrachtungen zu[4]). Solche sind hierbei von den genannten Botanikern auch für die Morphologie der natürlichen Fasergebilde berührt wor-

[4]) Vgl. auch Wo. Ostwald, „Über die Bildung wissenschaftlicher Begriffe", Wi. Ostwald's Ann. d. Naturphilosopie 1, 385, besonders 398.

Fig. 3. Tonerdefaser. Periodische Anisotropie und Doppelbrechung.

den. Im Hinblick auf die voraussichtlich immer bedeutungsvollere Ergründung der Ursachen von stofflichen Eigenschaften und stofflichem Verhalten solcher Gebilde des makromolekularen und übermolekularen Aufbaues zu Körpern höherer Ordnung aus gemeinschaftlichen (verkoppelten) Reaktionen könnte man von einer „somatischen Chemie" sprechen.

Elastizität und Sprödigkeit.

Das trifft z. B. bei den theoretischen Betrachtungen Staudinger's über den stäbchenartig zusammenschließenden Aufbau der Zellulose-Makromoleküle als Ursache der (außerordentlich hohen) Elastizität und Knickfestigkeit der Zellstoffaser zu. Die Elastizität hat hier einen außerordentlich hohen Anteil an der stets komplementären Gesamtnatur: Sprödigkeit + Elastizität fester Körper. Umgekehrt herrscht in der Tonerdefaser die Sprödigkeit, neben einer gewissen Elastizität, bei weitem vor. Bei einem Glasfaden oder einer (nicht zu dicken) Glasplatte ist in ähnlicher Weise Sprödigkeit und Elastizität sehr deutlich verbunden. Die kolloidchemischen Betrachtungen Staudinger's über den Aufbau der Zellulosefaser zu den sichtbar langen elastischen Fasern, deren makromolekulare Bausteine ihren elastischen Zusammenhalt letztens wohl auch nicht den chemischen Hauptvalenzen, sondern bei der seitlichen parallelen Zusammenlagerung in molekularer Berührung den Gitter-Restvalenzen verdanken, lassen die Zellulosefaser als hochelastisches, aber durchaus nicht absolut unsprödes Gegenstück zu der praktisch so gut

wie bedeutungslosen, aber theoretisch auch interessanten, sehr wenig elastischen „Gewachsenen Tonerde" erscheinen. Die Zellulosefaser wird nur im nassen Zustand und dann auch nur schwer zu Zellulose-Schleim zerrieben. Bei meinen Versuchen [mit W. Gierisch[5])] konnten wir sie in trockenem Zustand durch sehr lange dauerndes Zermahlen in der Porzellankugelmühle — auffallenderweise am besten mit glasierten, unregelmäßig geformten Porzellankugeln über 250 Stunden — zu einem mikroskopisch feinen Mehl vermahlen. Unter der Lupe bemerkte man ein auffallendes Zusammenballungsbestreben und bei Befeuchtung mit Wasser kugeliges Aufquellen der Einzelkörnchen. In dieser Gegenüberstellung — nun also nicht mehr Analogieparallele — können die mikroskopischen Zeichnungen von L. Jost noch in eine besondere Beleuchtung gezogen werden. Deshalb sei hier die Mikroskopiezeichnung, die mir L. Jost für die erwähnte Abhandlung (mit kurzer Besprechung, siehe Fußnote 2) zur Verfügung gestellt hatte, hier nochmals wiedergegeben, weil sie dort an einer für Chemiker mehr verborgenen Stelle veröffentlicht war (Fig. 4).

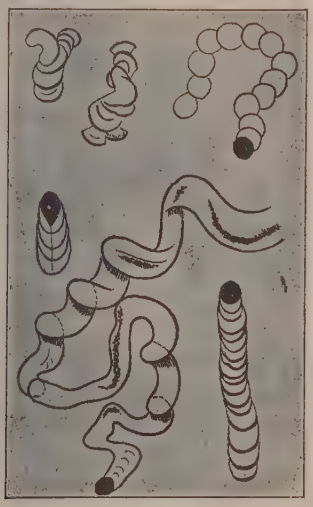


Fig. 4. Wachsende Tonerde-Membran-Gebilde (mikroskopische Skizze von L. Jost).

Die mikroskopische Beobachtung der Faserbildung aus kleinen „aktivierten" Draht- und Blechstückchen läßt noch weitere Merkwürdigkeiten erkennen. Sie zeigen die Entstehung der Membran als geschlossene kugelige bzw. ovale Zellen in Abhängigkeit von der Form des (metallischen) Bildungskernes und lassen überdies noch soviel gestaltbildende („somatische") Kräfte des Materials bemerken, daß langgestreckte Zellfäden entstehen, die unter den von mir selbst angewandten Versuchsbedingungen z. T. offene (aufgerissene) Fasern bilden und dann morphologisch genau den bekannten mikroskopischen Bildern von isolierten pflanzlichen und tierischen Faserskeletten gleichen (Fig. 1).

Chemisch kann man die Bildung langer Kettenmoleküle ähnlich wie bei der Zellulose, bei den Oxyden und teilweise dehydratisierten Oxydhydraten des Aluminiums, wie auch des Siliziums, als Ursache der Membran- und Faserbildungsfähigkeit mit gerichteter Zusammengruppierung (mutatis mutandis) in Analogie-Betrachtung ziehen. Die Siliziumoxyde und -hydrate sind in Membranformen und in Membrangeweben der Pflanzen- und Tiernatur viel zu finden; die künstlichen Siliziumfasern allerdings weniger schön von dem Vorlesungsexperiment der (in hemmungsloser Übertreibung) als „künstliche Pflanzen" manchmal bezeichneten faserähnlichen Gebilde bekannt. Hier seien sie als membran- und faserbildender Anklang an ihren, in dieser Richtung für alle biologischen Erscheinungen so außerordentlich bevorzugten Nachbar im periodischen System der Elemente, den Kohlenstoff, unter allem Vorbehalt genannt.

Bemerkenswert sind noch zwei, aus den mikroskopischen Beobachtungen der Botaniker Jost und Ambronn hervorgekommene Tatsachen. In der Jost'schen Zeichnung ist der Zusammenhalt der einzelnen zellenförmigen Membrangestalten zu finden, der auf die vektoriale Kohärenz- und Aufbauwirkung langgestreckter Makromoleküle hindeutet. Ambronn hat an dem auf aktiviertem Aluminiumblech hervorwachsenden moosigen Faserfilz, in dem sich die Einzelfasern in paralleler Richtung zusammengedrängt entwickeln, im Polarisationsmikroskop am Querschnitt des Fasergebildes die optische Anisotropie und Doppelbrechung genau wie in einem optisch einachsigen Kristallgefüge beobachtet, worauf übrigens schon Jost hinweist. Von Interesse ist hier noch die Beobachtung Ambronn's, nach welcher die Baustruktur in den Faserhäuten der Fasertonerde in feineren Periodenstreifen, als z. B. die Struktur der Kieselsäure-Bauelemente in den feinen Diatomeenschalen, auftritt. Das bekräftigt die begründende Erklärung der extremen Adsorptionswirkung, die ich in der eingangs erwähnten Arbeit, Kolloid-Z. **2**, 2. Suppl. S. 16, Tafel 1, gefunden

[5]) Kolloid-Z. **34**, 169 (1924), besonders dort Fig. Vb.

hatte (0,5100 g Tannin/1 g Fasertonerde). Und eine so weitgehende Dispersion eines Feststoffes ist fast nur bei natürlich gewachsenen Membran- und Fasergebilden zu finden. Man ist wohl berechtigt, hierin eine besondere Unterart des festen Aggregatzustandes oder eine besondere (oberflächenaktive) „Formart" (Wi. Ostwald) zu sehen und sie als „starrdisperser Zustand" zu bezeichnen.

Diese extreme räumliche Aufteilung, verbunden mit der gestaltbildenden stofflichen Natur und der amphoteren chemischen Beschaffenheit, stattet die Fasertonerde mit hervorragenden Adsorbens-Eigenschaften aus, überdies begünstigt durch ihre rein weiße Farbe, die noch die analytisch-chromatoskopische Erkennung der adsorbierten Stoffe aus den Anfärbungen ermöglicht. Farblose Adsorpte können zuweilen in der Ultraviolettlampe erkannt werden. Aus Gemengen verschieden leicht adsorbierbarer Lösungsbestandteile kommen auch stufenweise aufeinanderfolgende Adsorptringe hervor. Die Adsorptzonen können nachträglich für weitere Prüfungen (z. B. Ferriazetatreaktion usw.) durch Zerschneiden der aus dem Adsorptionsröhrchen (auf Filtrierpapier) herausgeschobenen, noch feuchten Masse getrennt werden. Soweit das Adsorpt nicht reversibel und durch Wasser auswaschbar ist, kann die adsorbierte Substanz meistens durch Ammoniakwasser von der Tonerde heruntergelöst und aus dunkler gefärbten Ammonsalzen mit Essigsäure oder Mineralsäure in reinerem Zustand freigemacht werden. Hierzu kommt als weiterer Vorteil die vollständige Regenerierbarkeit durch Ausbrennen des anorganischen Adsorbens.

Wenn nun die bisher besprochene „frei gewachsene Fasertonerde" („fr-Fasertonerde") manche begriffliche oder theoretische Einblicke gewährt, hat sie doch für die unten zu besprechende adsorptiometrische Filtermethode zwei nachteilige Eigenschaften. Das ist einerseits ihre „Sperrigkeit" und daraus folgende allzu große Durchlässigkeit, andererseits die Zerbrechlichkeit der lang ausgebildeten spröden Fasern. Der Aufbau wird rein mechanisch und in besonderem Maße beim Eindringen von Flüssigkeiten zerstört. Auffallend ist das besonders beim Eindringen konzentrierter Rohrzuckerlösung. In dieser zerfällt die Fasermasse sofort zu glasig durchscheinendem Schleim.

Als praktisches Adsorbens für die Filtrations-Adsorptiometrie ist daher die Herstellung nicht als „frei wachsende Fasertonerde" („fr-Fasertonerde"), sondern in gehäufter Masse gewachsene „präparative Fasertonerde" („pr-Fasertonerde") geeignet.

Raumgewicht. Sperrigkeit. Einfache Messungen am starrdispersen Zustand der Präparate.

An eingangs erwähnter Stelle (Kolloid-Z. **1908**, 2. Suppl., S. 12—15) ist die charakteristische lockere oder dichtere Raumerfüllung mit Abbildungen erörtert. Das Raumgewicht beträgt bei der frei gewachsenen (fr-)Fasertonerde etwa 0,1, bei der in gehäufter Masse entstandenen „präparativen" (pr-)Fasertonerde im Durchschnitt 0,3 bis 0,33, während gefälltes $Al(OH)_3$ als feines Pulver 1,0 (und mehr) R. G. hat. Entwässert man das Material durch Ausglühen, so wird es ohne Gestaltänderung leichter und 10 g davon müßten, wenn die pr-Fasertonerde als $Al(OH)_3$ in der heißen Masse entstehen würde, in gleichen Zylindergefäßen einen um die Hälfte größeren Raum beanspruchen. Es entstehen so aber diasporartige Halbhydrate. Die gleiche Gewichtsmenge kann nur durch die entsprechend vermehrte Al_2O_3-Masse ersetzt werden. Da nun die innere Oberfläche und Adsorptionskraft erst bei zu heftigem und zu langem Glühen merkbar, aber nur wenig, wie oft festegstellt wurde, vermindert wird, so hat man im entwässerten oxydischen Material in gleicher Gewichtsmenge mehr Oberfläche zur Verfügung als im ursprünglichen hydratischen Material, also auch das bessere Adsorbens. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie die a. a. O., S. 16 angeführten, empirisch mit einem möglichst reinen Tanninpräparat und überschüssigem Adsorbendum nach der Schüttelmethode festgestellten Al_2O_3-Adsorptionszahlen erweisen.

Die Entwässerung durch mäßiges Glühen ist aus verschiedenen Gründen zweckmäßig und für (reproduzierbare) quantitative adsorptiometrische Messungen notwendig. Das äußerst disperse Oxyd ist etwas hygroskopisch. Für die Adsorptionsanalyse kommt das nicht in Betracht, da sich kein vollständiges (anders wirkendes) Hydrat zurückbildet und ohnehin ein Überschuß des Adsorbens bei jeder Bestimmung angewendet wird. Zu empfehlen ist aber wiederholtes mäßiges Ausglühen des Materials für die Analyse. Das geschieht jedoch sowieso, wenn man das Adsorptionsprodukt durch Ausbrennen bis zur weißen Farbe für die Wiederverwendung „regeneriert". Das Regenerieren kann oft wiederholt werden, wobei allerdings zu starkes Zerpulvern durch allzu häufiges Umrühren der pulverigen fr-Fasertonerde im großen Porzellantiegel zu vermeiden ist, um nicht aus den noch gut durchlässigen zerrissenen Faserteilchen zu feinpulveriges, schwer durchlässiges Material zu machen. Beim Aus-

brennen der benutzten pr-Fasertonerde (-Adsorpte) im Porzellantiegel kommt es anfangs leicht (später etwas ruhiger) bis zu explosivem „Kratern" des Pulvers. Dabei kann durch den plötzlich austretenden Wasserdampf das wertvolle Material verstäubt werden. Nicht zu häufiges vorsichtiges Umrühren mit dem Glasstab verhütet oder mindert die drastische Erscheinung. Charakteristisch ist auch anfangs bei diesem Erhitzen die Bewegung des Pulvers gleich einer siedenden Flüssigkeit.

Entstehung und Zubereitung der verschiedenen Fasertonerde-Präparate.

Über die eigenartige Entstehungsweise der gewachsenen Tonerdefaser, die schon im älteren chemischen Schrifttum als gelegentliche Beobachtung öfters zu finden ist, aber erst in der hier erwähnten Arbeit über aktivierte Metalle (Metallpaare) eingehend beschrieben und angewendet wurde, findet sich in der referierenden Zeitschriften- und Buchliteratur manches kurz besprochen, was überholt ist oder meinen eigenen Feststellungen nicht entspricht. Das veranlaßt mich, nochmals hierauf einzugehen. Es ist zunächst gewöhnlich von „Aluminium-Amalgam" die Rede[6]). Amalgame sind aber wahre Lösungen oder Legierungen, d. h. homogene Gemenge von Quecksilber mit Metallen, in denen das „amalgamierte" Metall geradezu „passiviert" oder wenigstens in seiner chemischen Aktivität gehemmt ist. Selbst im Natriumamalgam reagiert das Natrium weitaus milder als das freie Natrium. Aluminium neigt durchaus nicht zur Amalgambildung. Ich hatte weiterhin den anfangs übernommenen[7]) Ausdruck „Aluminium-Amalgam" vermieden und dafür die Bezeichnung „aktiviertes" Aluminium gewählt. Wenn man später den Begriff der „Aktivierung" fester Stoffe eigentlich nur für die möglichst weit gehende (räumliche und Oberflächen-)Aufteilung der Masse und die Auslösung kolloidchemischer (Adsorptions-) und rein chemischer Reaktionen angewandt hat, so dürfte nach folgendem doch die Anwendung der Bezeichnung „aktivierte Metalle" im Sinne der lange bekannten „Metallpaare" oder des „kurzgeschlossenen galvanischen Elementes" berechtigt und zweckmäßig sein. Denn es handelt sich bei diesem Kurzschluß nicht mehr um Einrichtungen zur Beschaffung von elektrischer Energie in einem sekundären Stromkreis, sondern um die als elektrischer Strom nicht erfaßbaren primären „Kreisströme", die zur Auslösung chemischer Reaktionen des elektropositiveren Elementes mit der höheren elektrolytischen Lösungstension nach der B. Neumann-Ostwald'schen Spannungsreihe führen, im Sinne der Nernst'schen Theorie der Volta'schen Ketten, die den 3fachen Berührungspunkt: Metallpaar oder Elektrodenpaar/Elektrolyt (oder Wasser), gleich dem „galvanischen Element", voraussetzen, aber eben nur die chemische Energie stofflicher Reaktionen verfügbar machen können. Man könnte die kurzgeschlossenen Kontaktsysteme zur Auslösung chemischer Korrosionsvorgänge als eigentliche „elektrochemische" Ketten von den „chemoelektrischen" der eigentlichen galvanischen Elemente unterscheiden, z. B. Zn(Cu); Mg(Au) usw., mit einem Elektrolyt oder Wasser. Weiter beschleunigt werden können solche Reaktionen durch Zusatz von „Akzeptoren" für die entstehenden Zerlegungsprodukte des Wassers, besonders für den Wasserstoff, der stöchiometrisch bei dem trivalenten Aluminium in größter Menge entsteht und dem hier, bei der Bildung der Membranen und Fasern aus $Al(OH)_3$ eine besondere Rolle für die Aufblähung der Tonerdehäute — gewissermaßen an Stelle des osmotischen „Turgors" der Organismenzelle und -Faser zufällt.

Versuche, in einer offenen rotierenden Flasche Al-Gries mit Hg und etwas Wasser oder Wasserdampf (durch mechanisches Abreiben der Oxydhaut) zu $Al(OH)_3$ zu verarbeiten, ergaben wenig und ungeeignetes, nicht faseriges Pulver. Ebenso die „geblähte" Tonerde aus verglühter essigsaurer Tonerde.

Das nicht aktivierte Aluminium überzieht sich, besonders in heißem Zustand, mit einer sehr festhaftenden dichten Oxyd- oder Oxydhydrat-Schicht, die das Metall schützt und sehr viel beständiger erscheinen läßt, als es mit reiner metallischer Oberfläche ist. Ihr ist die Verwendbarkeit und Haltbarkeit des Aluminiums als Metallwerkstoff zu verdanken. Diese Schicht muß bei der Aktivierung erst durch Natronlauge weggelöst werden. Dabei reagiert das Metall, unter Bildung von Aluminat mit starker Wasserstoffentwicklung. So kann es als kräftiges alkalisches Reduktionsmittel wirken. Wird dann die Natronlauge und das Aluminat abgespült, so überzieht sich das Metall rasch wieder mit der schützenden Oxydhaut. Wird nun aber das nackte Metall sofort mit Quecksilber (als Metallpaar) in Kontakt gebracht, so wirkt es auf wieder reduzierbare Akzeptorsubstanz als neu-

[6]) Wie auch in meinen ersten Mitteilungen [Ber. Dtsch. chem. Ges. (1895 und 1896), so auch bei Wi. Ostwald, Grundlinien der Anorganischen Chemie (Leipzig 1900), 558/9. Ferner in Werken zu den Arbeitsmethoden der Chemie, usw.

[7]) Loc. cit., Ber. Dtsch. chem. Ges. **1895** u. **1896**.

trales Reduktionsmittel und ohne Akzeptor als elektrochemische Kette so lange mit Wasser weiter, bis es Gelegenheit hat, sich bei verlangsamter H_2-Entwicklung und sinkender Temperatur wieder mit der Schutzhülle zu bedecken. Dickere Metallkörper reagieren deshalb nicht leicht durch, wie dünne Folien oder kleinere Metallkörner mit stacheligen Unebenheiten. Die letzteren spielen eine günstige Rolle bei dem „Aluminiumgries", den ich als geeignetstes Material zur Darstellung der „präparativen" Fasertonerde als praktisches Adsorbens gefunden habe.

Wi. Ostwald weist gelegentlich (siehe Fußnote 6) besonders darauf hin, daß diese Reaktion des aktivierten Aluminiums (oder, wie er sich ausdrückt, des amalgamierten Aluminiums) so auffallend verläuft, weil das flüssige Quecksilber dem Aluminiummetall sich zwar mehr als andere Schwermetalle unmittelbar anschmiegt, aber selbst nicht zusammenhängend bleibt. Die Aktivierung bedeutet hier immerhin eine katalytische Auslösung und Beschleunigung der ursprünglichen chemischen Aktivität des Aluminiums, die an sich nicht sehr weit entfernt von der Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle gegen Wasser ist. Während der erste Akt der Auflösung der Al-Oxydhaut in Natronlauge nur eine einfache chemische Reaktion nach stöchiometrischem Verhältnis ist, stellt der zweite Akt, die Aktivierung durch Quecksilber, den Fall der sehr durchsichtigen Katalyse des kurzgeschlossenen galvanischen Kreisstromelementes dar. Beide Vorgänge beruhen auf der Beseitigung eines Hemmnisses für den Ausgleich der Potentialdifferenz — ähnlich der Öffnung eines Schleusentores oder einer Bach-„Schütze" für das Stromgefälle.

Die Herstellung der Fasertonerdepräparate muß darauf ausgehen, daß an möglichst vielen Stellen der Oberfläche des Metallkornes die 3fachen Berührungspunkte Al-Hg-Wasser (bzw. Elektrolytlösung) für die Zerlegung des Wassers erhalten werden. Die katalytische Reaktion verläuft als stark exothermer Vorgang so heftig, daß der Wasserdampfgehalt der Luft unter starker Erhitzung einzeln liegender Aluminiumkörnchen für die sehr auffallende Reaktion genügt, oder die geringsten Mengen von Wasser in Alkohol, Äther usw. rasch verbraucht werden und das Metallpaar Al(Hg) zur vollkommenen Entwässerung solcher organischer Lösungsmittel benutzt werden kann[8]). Und wenn in dem Lösungsmittel eine leicht reduzierbare, organische Substanz als H-Akzeptor (wie z. B. besonders Nitrokörper, Ketone usw.) zugegen ist, so kann diese „Reduktion in neutraler Lösung"[8]) äußerst stürmisch verlaufen, jedoch durch Kühlung und Verdünnung sehr gut reguliert werden. Wasserstoffsuperoxyd ist nicht als Akzeptor geeignet, weil das im Übermaß vorhandene und entstehende Wasser die Reaktionswärme verschluckt und keine Fasergestalt entstehen läßt, andererseits bei zu hoher Konzentration (30 Proz.) des Perhydrols die Reaktion trotz Wassergehaltes explosiv werden könnte.

Diese und weitere Beobachtungen gewähren Einblick in eigenartige Vorgänge der von mir früher mehr empirisch behandelten[9]) zweckmäßigen Herstellung der Faserpräparate, der fr-Fasertonerde für das Faserstudium bzw. der pr-Fasertonerde für das adsorptiometrische Adsorbens (die für beide nur im ersten Schritt — der Aktivierung —) in gleicher Weise für beide Formen auszuführen ist.

Das Einreiben von Al-Folien oder Dünnblech mit metallischem Quecksilber ist kein praktisch brauchbares Verfahren; Draht- und Blech-Schnitzel sind unbequem und haben zu glatte Oberfläche. Am besten habe ich den möglichst rauhen, durch Zerdrücken und Zerreiben geschmolzener, gerade erkaltender, aber noch weicher Aluminiumstücke auf fester keramischer Unterlage hergestellten (Neuhausener) Aluminiumgries befunden. Diesen siebt man mittels Siebsatzes (wie in der Bodenanalyse gebräuchlich) auf die Korngrößen a) unter 1, b) 1 bis 2 und c) über 2 mm ab. Die Korngröße b) 1—2 mm ist die geeignetste. Aktivieren kann man mit wässeriger oder ätherischer $HgCl_2$-Lösung, alkoholischer HgJ_2-Lösung, auch mit gefeuchtetem HgO. Al-Blech bildet den praktisch nicht geeigneten Faser-Filz. Die beiden brauchbaren Formen werden praktisch wie folgt gewonnen.

Wegen der Bildung (kleiner) Mengen von Quecksilberdämpfen und anderen, stechend riechenden und giftigen Dämpfen (Siliziumwasserstoff, Phosphorwasserstoff) arbeitet man in einem gut ziehenden, mit Wasserhahn und Abguß versehenen Abzug.

In gewöhnlichen emaillierten Kochtöpfen mit Henkel, etwa 14 bis 15 cm Durchmesser und gleicher Höhe, werden je 200 g Aluminiumgries von 1 bis 2 mm (gleichmäßiger) Körnung mit 200 ccm 10proz. Natronlauge unter starkem Umschwenken bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung angeätzt. Den entstehenden ersten grauen schaumigen Schlamm spült man unter einem kräftigen Strahl der Wasserleitung mehrmals hinweg,
wiederholt diese Anätzung rasch mit etwa 100 ccm Natronlauge bis zu kräftiger Wasserstoffentwicklung,

[8]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1323.

[9]) Loc. cit., siehe Fußnote 1 (Collegium).

spült wieder rasch etwas ab und überschichtet nochmals mit Wasser, dann gibt man je ein Reagenzglas (etwa 20 ccm) kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung, stets unter starkem Schwenken mit dem entstandenen dunklen Quecksilberschlamm, oder auch mit dem durch Reste von Natronlauge gebildeten roten Quecksilberoxyd, das in der nassen Form günstig wirkt (trocken aber gefährlich als Explosivgemisch!),
spült wiederum den hell gewordenen Schlamm (der außer Natriumchlorid auch kleine Mengen von Aluminiumchlorid und ein wenig schlämmige Tonerde mit wegnimmt) mit starkem Wasserstrahl hinweg,
gießt das Wasser rasch ab bis zur Tropfenbildung,
setzt dann 2 bis 2,5 g Nitrobenzol ($^1/_5$ Reagenzglas),

mit 15—20 g Äther	(1 Reagenzglas)
etwa 20 g Alkohol 90proz.	(1 Reagenzglas)
10—12 g Wasser	($^1/_2$ Reagenzglas)

hinzu, und überläßt die Masse, die sich stark erhitzt, einige Stunden sich selbst, wobei der Topf mit einem Deckel belegt wird.

Das überschüssige Wasser entweicht stürmisch bei klapperndem Deckel als Wasserdampf. Dann schwemmt man die aufgeblähte, durch Anilin gelblich gefärbte, trocken gewordene Masse mit Spülalkohol ab und filtriert auf der Nutsche, läßt die Masse etwas trocknen, glüht nach dem Aufsammeln genügender Portionen in flachen Chamotteschalen bei mäßiger Rotglut mit aufgelegtem Blechdeckel oder im Muffelofen aus.

Die weiße Masse wird schließlich zur Entfernung des feinsten Staubes und der gröbsten Krümel und Aluminiumkörnchen durch ein einfaches Schlämmverfahren und Sedimentieren in die verschieden geeigneten Fraktionen zerteilt. Das geschieht am besten in hohen gläsernen 5-L-Zylindern in der Weise, daß man das in destilliertem Wasser aufgeschwemmte Pulver erst 1—2 Minuten die gröbsten Teile und Al-Reste absetzen läßt, dann die überstehende Suspension in einen zweiten gleichen Zylinder übergießt und über $^1/_4$ Stunde nun die Hauptfraktion sedimentieren läßt, dann wieder in einen weiteren Zylinder abgießt und die feiner verteilten Anteile in Tagen, schließlich in noch viel längerer Dauer sich absetzen läßt. Wochenlang bleiben feinste Anteile als Übergang von dem Zustand der Suspension zu kolloiden Dimensionen in der Schwebe.

Die einzelnen Fraktionen werden auf der Nutsche abgesaugt und auf Filtrierpapier zum Vortrocknen ausgebreitet.

Das ursprünglich hydratische Material wird in kleineren Mengen zur Anwendung durch mäßiges Glühen in großem, breitem Porzellantiegel entwässert. Dabei tritt das erwähnte starke Kratern auf, bei dem man das Verstäuben von wertvollem Pulvermaterial möglichst vermeiden muß. Die Hauptfraktion ist das praktische Adsorbens pr-Fasertonerde für das Filterverfahren der Adsorptionsanalyse. Die feineren und feinst-pulverigen Fraktionen können für das gewöhnliche (weniger genaue) Schüttelverfahren der Adsorptionsanalyse gut verwendet werden.

Einfacher ist die Gewinnung der gerade für diesen Zweck nicht geeigneten, frei gewachsenen Tonerde (fr-Fasertonerde). Bevor der aktivierte Aluminiumgries in dem Topf sich erwärmt, streut man diesfalls die einzelnen feuchten Körnchen, am besten auf einer hölzernen Tischplatte (Tragbrett), gut verteilt aus. Nach einigen Sekunden oder Minuten beginnt unter starker Erhitzung der einzelnen Körnchen, sobald diese trocken erscheinen, das Hervorwachsen der schönen Faser, wobei sich die Einzelkörnchen wie lebendig bewegen. Nach kurzer Zeit (wenigen Stunden) sind die Fasern als schneeweißer „Rasen" fertig ausgewachsen. Um sie in reinem Zustand zu sammeln, bringt man sie, wie es die Fig. 5 zeigt, mittelst eines Saugröhrchens, das nach oben mit dem Finger verschlossen oder zur raschen Ausschaltung schnell geöffnet wird, durch den angesetzten Schlauch in das Vorratsgefäß mit doppelt durchbohrtem Stopfen, mit Zuleitungs- und Abzugrohr (zur Saugpumpe). Das Abzugsröhrchen muß innerhalb der Vorratsflasche mit einem kleinen Wattebausch oder Filtrierpapierabschluß versehen werden. An diesem bleiben die bis dahin mitgerissenen Fäserchen hängen. Sehr rasch häuft sich das schöne und von vornherein fast ganz reine, ein klein wenig elastische, sehr sperrige und grobfaserige Material (fr-Fasertonerde) zusammen. Die Sperrigkeit und Sprödigkeit, bei gleichzeitiger geringer Elastizität, sind die Nachteile für die Anwendung dieser fr-Fasertonerde als Filter-Adsorbens.

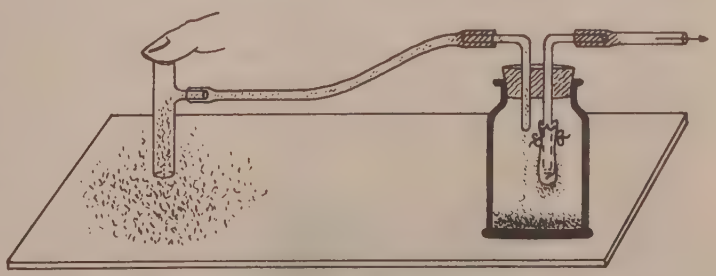


Fig. 5. Absaugen und Sammeln der freigewachsenen Fasertonerde.

Die in gehäufter Masse hergestellte pr-Fasertonerde besteht aus zerrissenem oder zerbrochenem, zunächst zum kleineren Teil stark zerfallenem Fasermaterial, mit gerade geeigneter Sperrigkeit und Durchlässigkeit der Hauptfraktion für die Benutzung in dem unten beschriebenen Adsorptionsapparat.

Einfache Beurteilung und Messung des starrdispersen Zustandes der pr-Fasertonerde.

Die gewissermaßen normale Sperrigkeit und Durchlässigkeit der pr-Fasertonerde bleibt, bei verbesserter Bruchfestigkeit, gut erhalten. Daher ist dieses leichte krümelige Material als Adsorbens geradezu ideal für die Filteradsorptiometrie. Zu beachten ist nur das Maß der angewendeten Oberfläche, die bei dem entwässerten oxydischen Material für gleiche Gewichtsmengen im Verhältnis der Dehydratation günstiger ist als bei dem unausgeglühten hydratischen Material. Für die praktische Beurteilung ist daher als Maß der angewandten Oberfläche die Raumerfüllung der Krümelmasse oder das Raumgewicht charakteristisch und, wie folgt, einer annähernden Messung zugänglich.

Zur Ermittelung des Raummaßes (Raumgewichtes, ber. für je 3 g) ist die gewöhnliche Laboratoriumszentrifuge nicht ohne weiteres geeignet. Auch die pr-Fasertonerde gibt erst dann charakteristische und reproduzierbare Raumgewichtszahlen, wenn während des Rüttelns (das sie vollkommen gut verträgt) gleichzeitig das eingeschlossene „Luftpolster" herausgesaugt wird. Ich habe deshalb die übliche kleine Laboratoriums-Handzentrifuge als „Rüttel- und Saug-Zentrifuge" (Fig. 6) mit zwei dementsprechend wirkenden Einrichtungen versehen, die die beiden besonderen Erfordernisse (Rütteln und Saugen) gleichzeitig und automatisch erfüllen. An der Zentrifugenachse ist oben ein Zahn (3) und eine Drahtfeder (1) angebracht, die bei jeder Umdrehung einen kleinen Rüttel-Stoß geben. Als Meßröhrchen benutze ich (zuvor leer gewogene) zylindrische Röhrchen (8) mit unten angesetztem engem Rohrstückchen und einem möglichst luftdurchlässigen Glasfrittenboden, an dem die mm-Teilung beginnt.

Die Röhrchen werden mit Gummischlauchstückchen in die metallenen Zentrifugenrohre (7) (4) eingesetzt. Letztere sind unten durch einen Schrägschnitt (5) geöffnet. Wenn die geschlossene Seite des Metallrohres auf die Seite des Winddruckes,

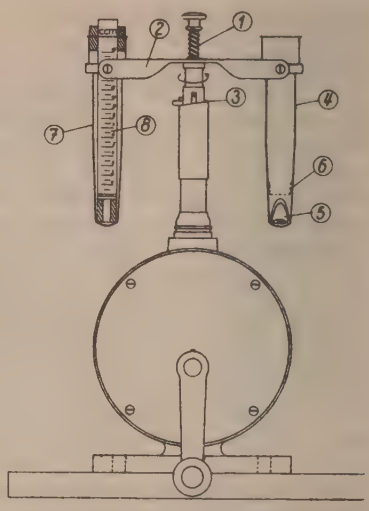


Fig. 6. Rüttel- und Saugzentrifuge.

die Öffnung auf die Saugseite (Windschatten) eingedreht ist, so bewirkt der Zentrifugenwind das Absaugen. Man kann auch unmittelbar an der Saugpumpe ohne Zentrifuge das Pulver auf das schnell sich einstellende Mindestraummaß bringen, indem man an einem solchen Meßzylinder während des Luftabsaugens (unmittelbar an der Saugpumpe) dauernd mit einem Hölzchen (Bleistift) oder einem Glasstab mit kleinem Schlauchüberzug etwas elastisch klopft. Man gelangt in beiden Fällen sehr rasch zu einem zuverlässigen (reproduzierbaren) Raummaß, das dem Grad der „Sperrigkeit" und der Durchlässigkeit (für Gas und Flüssigkeit) entspricht und kann daraus in gewissem Grad die Wirksamkeit und Eignung des Adsorbens beurteilen. Gute pr-Fasertonerde soll ein Raumgewicht von 0,33 nicht überschreiten. Die fr-Fasertonerde zeigt, wie gesagt, etwa 0,1 R. G. mit verhältnismäßig größeren Schwankungen.

Die inzwischen bekanntgewordenen (nicht faserig gewachsenen) Tonerde-Adsorbentien nach Willstädter's und nach Brockmann's Fällungs-Präparation haben weit höhere Raumgewichte und wesentlich niedrigere Adsorptionskraft. Ersteres ist nur für das adsorptiometrische Schüttelverfahren geeignet, letzteres aber könnte nach einer vorläufigen Probe als wohlfeileres Präparat voraussichtlich auch für die Filtermethode im Adsorptions-Apparat mit etwas vergrößerten Adsorptionsröhrchen benutzt werden (mit dem Vorteil des wesentlich niedrigeren Preises als die pr-Fasertonerde). Umfänglichere

eigene Erfahrungen mit diesem Material habe ich nicht[10]).

Die Adsorptionsleistung der Fasertonerde-Adsorbentien habe ich früher (Kolloid-Z. 2, 2. Suppl. S. 16) mit dem reinsten Tanninpräparat von E. Merck, Darmstadt, nach der Schüttelmethode mit je 1,00 g Fasertonerde geprüft und das Prüfungsverfahren in E. Merk's „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit" angegeben. Hierzu muß die Lösung des Adsorbendum im Überschuß angewendet werden.

Das sonst für Adsorbentien angewendete kolorimetrische Verfahren mit dünner Kongorotlösung[11]) von bekanntem Gehalt erscheint zunächst einfacher, hat aber dadurch auch Schwächen, daß auch das für analytische Zwecke „reine" Kongorot viel und unbestimmte Mengen von Alkalisalz (K_2SO_4) enthält, das einen gewissen (geringen) Einfluß auf die Adsorption des reinen Farbstoffes selbst hat. Der Versuch, das von Kaliumsulfat befreite wirklich reine Kongorot zu benutzen, scheiterte an dem dann sehr schwankenden Dispersionsgrad und der raschen Alterung des isolierten Farbstoffes, der dann sogar zur Koagulation neigt.

Der Versuch, mit stark verdünnter Kongorotlösung von bekanntem Gehalt die Fasertonerde auf Entfärbung zu titrieren, scheiterte an der etwas andauernden entfärbenden Nachwirkung des Adsorbens.

Weitere stoffliche Eigenheiten der Fasertonerde.

Im Gegensatz zu anderen gebräuchlichen analytischen und technischen Adsorbentien (aktive Kohlen, Hautpulver, Fullererde usw.) ist die Al_2O_3-Fasertonerde ein chemisch reines, einheitliches, selbst in (schwachen) Säuren unlösliches Material, natürlich auch in feuchter tropischer Luft unbedingt haltbar, was bei den Hautpulverpräparaten für die Gerbmaterialanalyse nicht der Fall ist. Diese Lederhautpräparate enthalten noch störende lösliche Anteile, selbst das durch Chromieren haltbarer gemachte Chromhautpulver.

Ein besonderer wesentlicher Vorzug der Fasertonerde ist die rein weiße Farbe, die in der Anfärbung des Adsorbens und aus der Betrachtung der Fluoreszenz bei Ultraviolettbestrahlung manchmal gute qualitative Erkennungsfärbungen, gelegentlich bei Adsorbendum-Gemischen (z. B. Chlorophyllextrakten) verschiedene Anfärbungszonen ergibt (Chromatographie oder Chromatoskopie). Unter der Bestrahlung in der Ultraviolettlampe erscheint sie m. o. w. hell lilabraun. Enthält sie etwas Eisenoxyd oder Metallsalze, so treten statt der lila Fluoreszenz braune und dunklere UV-Färbungen der Metalle hervor. Das Adsorpt von reinster löslicher Stärke ergibt stark leuchtende hellblaue Fluoreszenz. Gerbstoffextrakte färben bei der Analysenkonzentration (ohne UV-Bestrahlung) mit verschiedenen charakteristischen, meist aber stumpf bräunlichen Färbungen an, zum Beispiel Fichtenrindengerbstoff sattbraun — Eichenrindengerbstoff mehr stumpf dunkelbraun, etwas mehr grünstichig — Eichenholzgerbstoff hell lichtbraun — Akaziengerbstoff (von Robinia pseudoacacia), im UV-Licht intensiv gelb, wie im Robinienholz selbst; reines Hämatoxylin im weißen Licht violettblau, zu Hämatein oxydiert grünbraun; alkoholische Chlorophyll-Lösung 2 Farbzonen, rotbraun und grün; Jod (sehr dünn aus Wasser, braun usw.). Je mehr autoxydiert, desto mehr tritt die braune Anfärbung auf der Tonerde hervor und schwindet die sonst helle Anfärbung.

Alle diese vegetabilen Gerbstoffe werden von der ausgebrannten oxydierten Fasertonerde (von bedeutungslosen Einzelabweichungen infolge von analytischen Fehlerquellen der Hautpulvermethode abgesehen) genau in der gleichen Menge, wie vom Hautpulver adsorbiert. Wo man deutliche Unterschiede gefunden zu haben meint, dürfte dies auf nicht genügend ausgeglühtes (hydratisches) Tonerdematerial zurückzuführen sein. Es ist deshalb nicht nötig — wie man meinte — durchaus gerade Hautsubstanz für die (adsorptiometrische) Gerbmaterialanalyse zu verwenden. Hautpulver ist überdies keine

[10]) Eine Nachprüfung, die ich W. Mühlsteph und P. Barthel verdanke, hat für das unten behandelte adsorptiometrische Analysenverfahren die ganz unzulängliche Adsorptionswirkung der Brockmann-Tonerde für Gerbstoffe ergeben.

[11]) Für Adsorbentien von mehr elektronegativer Natur, wie z. B. von Zellulose, aktiver Kohle usw.: Methylenblau statt Kongorot.

Eingehender hat H. v. Zehmen im Anschluß an seine bei mir ausgeführte Promotionsarbeit über die Fasertonerde usw. verschiedene eigene Beobachtungen über die Quellbarkeit der Fasertonerde und über ihre Kongorot-Adsorption selbständig veröffentlicht, die über meine älteren hier erwähnten Erfahrungen wesentlich hinausgehen und einer Nachprüfung bedürfen, zu der sich keine Gelegenheit mehr bot. [Kolloid-Z. 27, 233 (1920)]. Wenn überhaupt eine (allenfalls sehr geringe) Quellbarkeit vermutet wird, so ist diese wegen der Unvollkommenheiten der quantitativen Kongorot-Schüttel-Adsorption, der fraglichen Hydratation des dispersen Al_2O_3 und der Messung der Raumfüllung (Sperrigkeit) unsicher. Selbst habe ich sie nicht feststellen können.

Haut und als Adsorbens auch nicht von gleicher Wirkung wie die kompakte Haut (die Lederhaut oder „Blöße"), in die die Gerbstofflösung nur langsam hineindiffundiert und deren Struktur an verschiedenen Stellen des tierischen Körpers auch von wechselnder Beschaffenheit und damit von deutlichem Einfluß auch auf die Qualität und Wirksamkeit der Hautpulverpräparate ist.

Einen geradezu gegensätzlichen Unterschied zeigt die Fasertonerde gegenüber den aktiven Kohlen als Adsorbens für Gase. Ammoniakgas, das bekanntlich von Holzkohle begierig sorbiert wird, wird von Fasertonerde überhaupt nicht aufgenommen, wie das die aktiven Kohlen und andere Adsorbentien von mehr elektronegativer Natur in so auffallend starkem Maße tun. Die Adsorption von Gasen elektrochemisch negativer Natur (CO_2, SO_2, Cl_2 usw.), andererseits von positivem Ammoniak könnten als charakteristische Indikatoren für die elektrochemische Oberflächenladung der Adsorbentien benutzt werden. Eingehendere Untersuchungen in dieser Richtung fehlen noch.

Niedrig molekulare und dementsprechend meist leichtlösliche und reduzierende Stoffe wie die Zuckerarten werden von Fasertonerde nicht adsorbiert; hochmolekulare, wie die lösliche Stärke und besonders die (amphoteren) Eiweißstoffe, um so besser, je mehr sie im Bereich der kolloidlöslichen Stoffe stehen; ferner pflanzliche Naturfarbstoffe usw. Für alle diese Gruppen ist die Fasertonerde ein vorzügliches adsorptiometrisches und gleichzeitig chromatographisches Adsorbens. Chemisch ist sie amphoter mit allerdings ein wenig vorwiegend positiver Natur und Oberflächenladung. Man findet dementsprechend die Adsorption bei gleichfalls amphoterem, vor allem höhermolekularem, gelöstem Adsorbendum, besonders stark, desgleichen bei etwas elektronegativen kolloiddispersen organischen Stoffen, wie Gerbsäuren, Stärke usw. Aber auffallenderweise werden auch aromatische Amine, wie Anilin, stark sorbiert.

Bemerkenswert sind hier noch die Fasertonerde-Metall-Katalysatoren. Am einfachsten läßt sich die Fasertonerde durch Eintrocknen und Verglühen verdünnter Lösungen der Chloride der Edelmetalle oder ihrer Fällungen mit NH_4OH aus verdünnten Lösungen mit den feinst dispersen Metallen beladen, z. B. Platintonerde usw. [vgl. auch M. Kleinstück[12])]

Es kann hier nicht eingehend erörtert werden, wie der Einblick in die Vorgänge der Adsorptionsanalyse infolge des noch nicht ganz geklärten Begriffes der Adsorption gehemmt ist. Graduell sind bekanntlich die Oberflächenentfaltung des Adsorbens und im Sinne des Grenzflächenpotentials am festen Adsorbens und andererseits beim Adsorbendum die gleichen Eigenschaften sowie die Molgröße des gelösten Adsorbendums entscheidend. Bei den hochmolekularen Eukolloiden und den Assoziationskolloiden wird überdies die geringere Brown'sche Bewegung die adsorptive Bindung begünstigen.

Das Adsorbens soll für das adsorptiometrische Filterverfahren weder zu locker und durchlässig, noch zu dicht und somit nicht schwer durchlässig sein. Für die brauchbaren Präparate ist deshalb schon das Raumgewicht ein Anhalt zur Beurteilung der Güte des Materiales.

Laboratoriumstechnik der adsorptiometrischen Analyse. Schüttel- und Filter-Methode (mit pr-Fasertonerde).

Als ursprüngliches Vorbild dieser, erst viel später als Adsorption erkannten typisch physikochemischen oder kolloidchemischen Analysenmethode kann die Spezialmethode der technischen Gerbstoffbestimmung gelten. Auf diesem Beispiel ursprünglich beruhend ist nun die Fasertonerde-Adsorptiometrie hier zu behandeln, weil diese analoge Bestimmungsmethode weiterhin abschließende Ergänzungen und Verbesserungen erfahren hat und die ersten Argumente für die Erkennung des Gerbvorganges als Adsorption erbracht hat.

Schon lange vor dieser Aufklärung des Vorgangs der Lohgerbung mit vegetabilischen Gerbstoffen als Adsorptionsvorgang (wenigstens in erster Stufe) hat J. v. Schroeder in Tharandt mit seinen Mitarbeitern die quantitative Gerbstoffbestimmung im Filterverfahren mit Hautpulver eingeführt. Unter seinem Einfluß und unter der Führung der von ihm gegründeten Deutschen Versuchsanstalt für die Lederindustrie (zuerst im Tharandter Laboratorium, später, nach v. Schroeder, in Freiberg mit der Deutschen Versuchsanstalt und der Deutschen Gerberschule vereinigt) hat sich der weiterhin gegründete Internationale Verein der Lederindustriechemiker („I. V. L. I. Ch.") über lange Jahrzehnte hinweg bemüht, die empirische und kompromißmäßige Gerbstoffbestimmungsmethode mit Hautpulver über die groben, für die Gerbereitechnik und für die Gerbextraktfabriken unerträglichen Schwächen und Fehler hinwegzubringen. Deren Ursache war und ist z. T. heute noch (— außer den nach genauen Vereinbarungen notwendigen Klei-

[12]) Z. angew. Chem. **23**, 1105 (1910).

nigkeiten der analytischen Manipulationen —) die Unmöglichkeit, aus dem Hautpulver ein für die quantitative Analyse zuverlässig brauchbares, von löslichen Bestandteilen ganz freies Reagens zu machen, bis man nun heute in einem ebenfalls nach kompromißmäßigen Vorschriften „chromierten Hautpulver" (das auch dem Verderben weniger ausgesetzt ist als die ungeschützte Eiweißsubstanz des nicht chromierten) ein genügend einheitliches und unlösliches Material gefunden zu haben meint. Die Unlöslichkeit in Wasser und in den wässerigen Gerbstoffbrühen ist jedoch niemals vollkommen erreicht worden. Sie war und ist die hauptsächliche Ursache der mehr schwankenden und leicht etwas herabgedrückten Gerbstoffanalysen-Werte. Die aufs genaueste international festgelegte Arbeitsweise der „offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode des I. V. L. I. Ch." wurde nach sehr langen Verhandlungen (siehe die Zeitschriftenfolge „Collegium" dieser internationalen Vereinigung von den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bis auf die neueste Zeit) als letzte bindende Vorschrift, im Interesse der günstigeren Gerbstoffbewertung für die Lederindustrie beschlossen, nachdem ein von dem Amerikaner Klipstein finanziertes Preisausschreiben für die Verbesserung der Gerbstoffbestimmung im Jahre 1906 ergebnislos verlaufen war[13]).

Die „Filtermethode" der Adsorptiometrie vermeidet die erwähnten Störungen der „Schüttelmethode" (in weit geringerem Maße störend auch bei der spiralförmigen „Schwenkung" im Barthel'schen Schwenkapparat)[14]) vollkommen, die mechanische Wiederablösung des Adsorptes und die weitere Zerteilung des Adsorbens. Im Schwenkapparat wird die Lösung mit der leicht zerfallenden Fasertonerde nicht geschüttelt, sondern nur — wie mit der Hand — in kreisförmige oder spiralige Bewegung versetzt. Die Filtermethode hat im Wesen zunächst den Vorteil der Ähnlichkeit mit Adsorptionsvorgängen in der Natur. Die Bodenarten sind filtrierende und adsorptiv verschieden wirksame, meist gekörnte gut adsorbierende (krümelige) oder wenig adsorbierende, dann fast nur mechanisch filtrierende (sandige) Adsorbentien mit einflußreicher Lagerung, Durchlässigkeit und innerer Oberflächenstruktur. Durch die ruhig liegenden Böden treten gelegentlich Lösungen leicht adsorbierbarer Stoffe (oder Sole, z. B. Huminsubstanzen) von unten oder oben hindurch. Auch im lebenden Pflanzenkörper finden solche Filtrations-Adsorptionen feinerer Art statt. Hier, wie dort, mit dem Aufbau höhermolekularer Stoffe durch Oxydation und Kondensation, im Boden durch die „Bodenatmung" beim Einsaugen von Luft durch versickernden Regen.

Die Filtermethode mit dem hier zu schildernden verbesserten automatischen Adsorptions-Apparat (Fig. 11) läßt mit zweckmäßiger Dauer ein abgemessenes Quantum der zu prüfenden Lösung durch das besonders gestaltete, mit überschüssiger pr-Fasertonerde (entweder 3 oder 5 g) gefüllte Adsorptionsröhrchen langsam von unten hindurch treten, bis ein bestimmtes Maß der „entgerbten", meistens zuckerhaltigen Flüssigkeit das Adsorbens passiert hat.

Es ist nicht zu umgehen, hier nochmals die früher (loc. cit.) beschriebene praktische Ausführung mit den Verbesserungen genauer zu beschreiben.

Ausführung der Filter-Adsorptionsanalyse im automatischen Apparat. Einstellung der Lösungs-Konzentration.

Im allgemeinen ist für die Prüfung von (gerbstoffhaltigen) Pflanzenextrakten der Lösungsgehalt von 0,3 bis höchstens 0,5 Proz. Gesamtlösliches am zweckmäßigsten, wenn etwa höchstens $^1/_3$ bis $^1/_2$ der gelösten (Trocken-)Substanz als Adsorbierbares anzunehmen ist. So im ursprünglichen Pflanzenmaterial (z. B. Gerbstoffe). Denn die Adsorption zeigt sich bei höherer Konzentration mehr diffus auf dem Adsorbens, bei niedrigerer dagegen als scharf begrenzte Zone, nach bekanntem Adsorptionsgesetz mit der Verdünnung relativ zunehmend. Man stellt die richtige Konzentration für gute Adsorptionswirkung nach Klärung zunächst zweckmäßig fest, indem man gewöhnliche Glasrohrstücke von etwa 20 cm Länge und 6—7 mm l. W. in ein Reagenzglas mit etwa 15—20 ccm der fraglichen Lösung einstellt, nachdem man unten in das Glasröhrchen ein kleines Wattepfröpfchen (W), darauf eine Schicht pr-Fasertonerde (F) von etwa 5 cm (a b) Länge, dann wieder etwas Watte eingefügt hat (Fig. 7). Die Lösung dringt

[13]) Das Fasertonerdeverfahren stand im Wettbewerb, wurde aber unter dem Einfluß der Lederindustrie und ihrer Freiberger Versuchsanstalt zugunsten des (ganz unmaßgeblichen) Hautpulvers bei Seite geschoben, obwohl das damals in der beschließenden Frankfurter Versammlung 1906 anwesende Mitglied des amerikanischen Preisgerichtes (Sr. Js.) seine persönliche Ansicht mir äußerte, er bedaure, daß dieses auch im gemeinsamen analytischen Prüfungsversuchen bewährte Tonerdeverfahren (Collegium **1905** und **1906, 1907**, besonders Nr. 244/5 und 255/6, „Klipstein-Preis") bei den industriellen Preisrichtern nicht durchgedrungen sei.

[14]) Angefertigt von der Gerätefirma H. Keyl, Dresden-A., Marienstraße.

Fig. 7. Vorprüfung der Adsorptionskonzentration.

langsam in das Pulver ein und zeigt eine scharf begrenzte Anfärbung (a c) durch das (meistens gefärbte) Adsorbendum, wenn die Konzentration der Lösung nicht zu hoch ist, sonst zeigt sich eine weiter hinaufreichende unscharfe diffuse Anfärbung. Bei ganz ungefärbtem Adsorbendum gibt die Ultraviolettlampe Aufschluß über die Adsorptionszone (z. B. lösliche Stärke). Um den Gehalt der ursprünglichen Lösung vorher durch passende Verdünnung einzustellen und annähernd zu ermitteln, dampft man 10 ccm auf einem gewogenen flachen Metalldeckel mit ganz ebenem Boden von 8 cm Durchmesser und 2—3 mm Randhöhe (nach Skizze Fig. 8) in kurzer Zeit auf dem Wasserbad ein, trocknet im Wasserbadtrockenschrank und wägt. Hiernach stellt man die zweckmäßige Adsorptionskonzentration (0,3 bis 0,5 Proz.) ein.

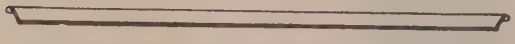


Fig. 8. Schalendeckel zum Eindampfen von 10 ccm für die Einstellung der Konzentration.

Der Analysengang erfordert wegen der (bei Kolloidsolen besonders) manchmal schwer vermeidbaren quantitativen Schwankungen genaue Einhaltung von (erfahrungsgemäß oft zu leicht genommenen) Arbeitsanweisungen, schon bei der Herstellung und Filtration der Lösungen, bei genauerer Ermittlung der Trockensubstanz im Klärungsfiltrat („Gesamtlösliches") und im analytischen Adsorptionsfiltrat („nicht Adsorbierbares", in der Gerbmaterialanalyse „Nichtgerbstoff") usw. Die Differenz dieser beiden Trockensubstanzwerte ergibt das „Adsorbierbare" (bzw. „Gerbstoff"). Daraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Trockensubstanzbestimmungen allenthalben genau, wenn auch nach Kompromißverfahren, auszuführen sind. Hier empfiehlt es sich, den Erfahrungen der vereinbarten praktischen Gerbmaterialanalyse sich anzuschließen: Eindampfen von je 100 ccm der Filtrate vor und nach der Adsorption, am besten in guten (leer gewogenen) Quarzglasschalen (Heräus) mit ganz ebenem Boden, Durchmesser 8 cm und Randhöhe 3 cm (nach der Form der ursprünglich verwendeten Philip'schen Nickelschalen). In den Quarzglasschalen kann nachträglich, wo nötig, die Aschenbestimmung vorgenommen werden. In diesem Fall müssen die Quarzschalen schließlich durch Erwärmen mit starker Essigsäure oder Salzsäure und mechanische Reinigung, schließlich glühen, wieder verwendbar gemacht werden. Ohne Aschenbestimmung entfällt diese genauere Reinigungsnotwendigkeit. Das Eindampfen in offener Schale auf dem Wasserbad geschieht, um die Zuckerzersetzung möglichst hintanzuhalten nur bis zur scheinbaren Trocknis. Dann wird 4 Stunden lang im geschlossenen Wasserbad-Trockenschrank („Möslinger-Schrank") genau nachgetrocknet.

Zur Herstellung und Klärung der Rohlösung haben sich die in Fig. 9 und 10 a, b und c dargestellten Geräte in langem Gebrauch bewährt.

Die Extraktion pflanzlicher Rohstoffe geschieht, wie ohne weiteres aus Fig. 9 ersichtlich, bei nahe 100° C, indem das Lösungswasser, durch den Dampfmantel vorgewärmt, das im Wasserbad erhitzte Extraktionskölbchen langsam durchfließt, bis der vorgelegte L-Kolben

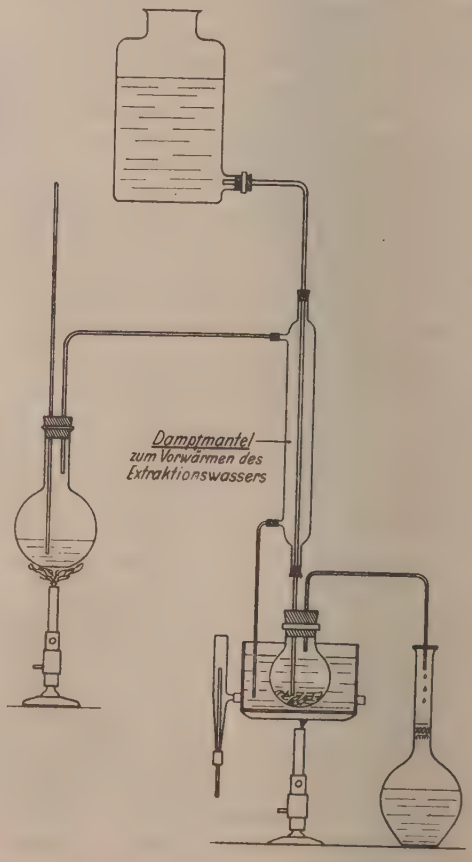


Fig. 9. Herstellung der Rohlösung (Extraktion).

(möglichst tropfenweise) gefüllt ist. Aus dem Dampfmantel tritt der Dampf in das Wasserbad und hält dieses (nach der Anheizung nur noch mit Sparflamme) in gleichmäßigem Sieden.

Klärungs-Filtration.

Der eigentliche Analysengang beginnt mit dem bei kolloiden Lösungen manchmal schwierigen Abfiltrieren der Trübung („Blankfiltrieren"), das in der technischen Gerbmaterialanalyse mit Kieselgurkerzen vorgenommen wird, nach meiner Erfahrung mit den besonderen Schleicher & Schüll'schen gehärteten Filtrierpapieren (bes. 602 extrahart) zweckmäßiger durchgeführt werden kann[15]), wenn man die „Porzellanfilterkerzen" (Holzschraubenmuster) mit Schraubenrillen, in denen sich einige Bohrungen befinden, nach Fig. 10a anwendet. Auf diese Porzellankerze wird ein Hart-Filtrierpapierstück 602 extrahart von 10 × 15 cm, angefeuchtet mit etwas von der Rohlösung, aufgerollt, wie aus der Nebenskizze der Fig. 10b zu ersehen ist. Diese Filterkerze wird in der in Fig. 10c ersichtlichen Weise in einen engen passenden Zylinder (F) mit Gummistopfen und Dreiwegröhrchen eingesetzt. Aus dem Vorratsgefäß (R), dessen Boden mit etwas Sand bedeckt ist, wird mittels des Saugrohres über den Weg 1 und 2 nach 3 das trübe Rohextrakt herübergesaugt und durch die Verteilungsvorrichtung (V) (über 4 und 5) etwa 100 ccm Vorlauf automatisch zurückgehalten, da das Luftabzugsrohr (bei 6) auf die Marke 100 ccm eingestellt war, und nun die Flüssigkeit, auf 1 Liter begrenzt (von 4 nach 8), in den Analysenkolben (1 Liter) hinüberzutreten gezwungen ist, bis wiederum (bei 10) automatisch der Luftverschluß eintritt. Wenn unbeobachtet, tritt die überschüssige Flüssigkeit weiter (über 11 und 12) in die Sicherheitssaugflasche (S) (nach 13) und schließlich in die Saugpumpe. Es kann diese Filtrationsarbeit mit dem ebenfalls zeitbeanspruchenden Adsorptionsvorgang im selbsttätigen Apparat (bei 8, Fig. 10c und e Fig. 11) so verbunden werden, daß das Klärungsfiltrat von a Fig. 11 unmittelbar in die (vorerst einmal gefüllte, dann mit Gummistopfen und Zuleitungsröhre angeschlossene) Niveaukugel nachfließt. Diesfalls muß der Kolben (a) mit der ursprünglichen (trüben) Lösung etwa $^3/_4$ m höher gestellt und mit Ableitungsrohr in Form eines Hebers an den Adsorptionsapparat (Fig. 11) angeschlossen werden.

[15]) Collegium **1907**, Nr. 255/6 und Z. Apparatenk. III, Nr. 4 (1908).

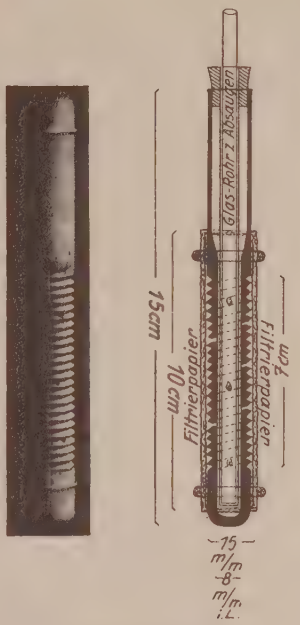


Fig. 10a. Porzellanfilterkerze (Holzschraubenmodell).

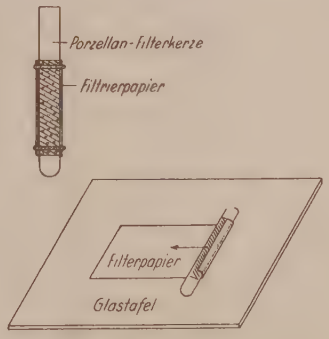


Fig. 10b

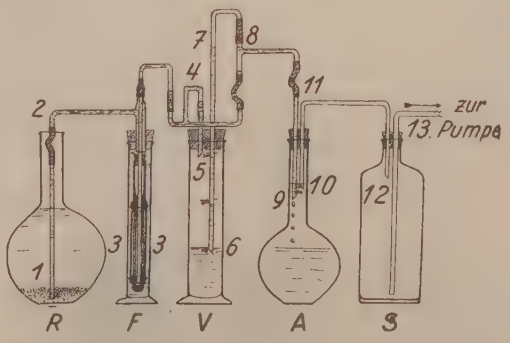


Fig. 10c. „Blankfiltrieren" mit automat. Wegnahme von 100 ccm Vorlauf.

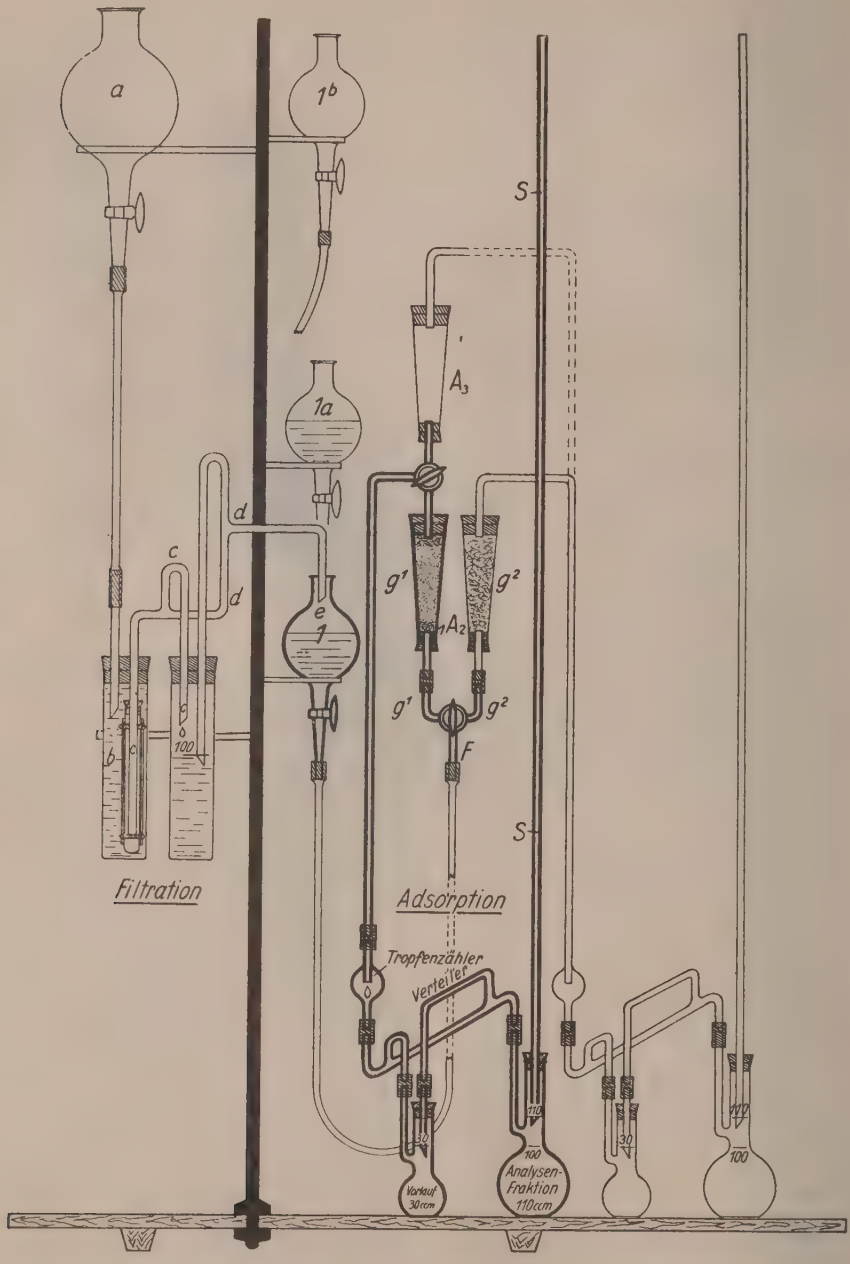


Fig. 11. Adsorptionsapparat.

Dies zeigt Fig. 11 in den mit schwachen Linien gezeichneten Figuren. Schwaches vorsichtiges Saugen an dem Steigrohr (S, Fig. 11), mittels eines angesetzten Schlauches bringt die Bewegung in Gang.

Die vorausgehende Abmessung des Klärungsfiltrates von 1 Liter ist dann nicht nötig.

Für den Adsorptionsvorgang, bei welchem die Einhaltung der bestimmten Adsorptions-Filtratmenge von 110 ccm und ein Vorlauf von

30 ccm noch wichtiger ist, ist der Apparat ebenso automatisch durchkonstruiert.

Der Adsorptionsapparat

ist, entsprechend der Fig. 11, so eingerichtet, daß er ebenso wie die Filtrationsvorrichtung automatisch den etwa 3 bis 5 Stunden dauernden Durchgang der klarfiltrierten Lösung durch das Adsorbens selbsttätig (bei S) abschließt, nachdem 30 ccm Vorlauf und 110 ccm Analysenfiltrat durch das Adsorbens hindurchgegangen sind. Das Adsorbensgläschen ist hier auf etwa 15 ccm Fassungsraum und etwa 10 ccm Adsorbensraum in konischer Gestalt eingerichtet, so daß die Flüssigkeit mit etwa 3 bis 5 g (überschüssiger) pr-Fasertonerde (R. G. etwa 0,33) über jeweils etwa 15 bis 20 Minuten in Berührung bleibt für den anfangs sehr rasch, dann langsam verlaufenden Adsorptionsvorgang, und zwar so, daß die zuströmende Flüssigkeit immer auf frisches Adsorbens — immer verdünnter werdend — auftrifft und das Adsorbendum mit m. o. w. scharfer Grenze absetzt. Der Fassungsraum des Adsorbensröhrchens (A) kann natürlich für jedes andere Adsorbens (A-Kohle, [gedämpfte] Zellulosefaser, Silikagel, gereinigte ausgeglühte Kieselgur usw.) vergrößert werden. Die Brockmann-Tonerde adsorbiert auffallenderweise Gerbstoffe nicht gut. Die leicht konische Gestalt der Adsorbensröhrchen ist nach vielen Versuchen mit den verschiedensten Gestalten die weitaus beste Form. Sie verhütet am besten das Voreilen von Flüssigkeitsteilen in Strähnenform zwischen Adsorbenspulver und innerer Gefäßwand. Dieses „Voreilen" veranlaßt falsche Ergebnisse, weil unbekannte Anteile der Flüssigkeit ohne Adsorption hindurchschlüpfen können. Bisher hatte ich deshalb die früher angegebene „Kropfröhrenform" (etwa wie ein kleiner umgekehrter Petroleumlampenzylinder) benutzt, da hier die oben angebrachte Erweiterung die an der inneren Peripherie des zylindrischen Teiles voreilende Flüssigkeit plötzlich aufhält und nicht mehr in dem Maße Strähnen bildet. Die dauernde Zunahme des Querschnittes im spitzwinkligen Konus von unten nach oben leistet das aber noch besser.

Man kann auch die Innenwand mit angeschmolzenem Paraffin, auf das ein wenig Fasertonerde aufgeblasen wird, unbenetzbar und absolut filterdicht machen. Gutes Füllen macht das aber unnötig (siehe unten).

Diese Konusröhrchen werden unten und oben mit Gummistopfen und Zu- und Abflußröhrchen und kleinem Wattebausch versehen und entweder unmittelbar mit den Leitungsröhren verbunden oder, wenn an der Anfärbung bemerkbar wird, daß der Überschuß von Adsorbens nicht gesichert wäre, auf A_1 ein Reserveröhrchen A_3 oben aufgesetzt. In der Figur ist weiterhin auch neben dem Röhrchen A_1 noch ein zweites gleiches A_2 ausgeführt, welchem durch den Dreiweghahn bei F die Flüssigkeit über ein zweites, etwa mehr elektronegatives Adsorbens (Zellulose oder Silikagel oder Kohle) einem besonderen Vorlauf- und Analysen-Kölbchen-System zugeleitet werden kann. Man kann also auf diese Weise entweder durch A_3 die Tonerde-Adsorption einer nicht ganz leicht adsorbierbaren Substanz vervollständigen oder aber nach der Tonerde-Adsorption durch A_2 auch noch einen zweiten, mehr elektropositiven Bestandteil der Extraktlösung mit jenen mehr elektronegativen Adsorbenzien bestimmen. Das kommt natürlich nur dann in Betracht, wenn die beiden etwas entgegengesetzten Komponenten eines Analysen-Extraktes sich nicht chemisch verbinden, oder wenn sie in der dünnen Lösung hydrolytisch gespalten sind. Sonst werden sie in ihrer Verbindung als Ganzes adsorbiert oder vorher als unlösliche Ausscheidung abfiltriert.

Lockere großfaserige Adsorbentien (wie Zellulosefaser oder Hautpulver) müssen in das Adsorbensgläschen möglichst gleichmäßig und sorgfältig eingestopft werden. Das ist mit den von dem Hautpulververfahren der offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode bekannten Schwierigkeiten verbunden.

Es erübrigt noch, das zweckmäßige Einfüllen der pr-Fasertonerde in das vorher herausgenommene konische Adsorbensröhrchen zu erwähnen. In den engen unteren Teil des Konusröhrchens schiebt man einen kleinen Wattebausch, auf den man das (lockere) pr-Fasertonerdepulver mit schwachen (wegen des Gummistopfens mit Zuleitungsröhrchen etwas elastischen) Stößen (Stauchungen) mit langsamer Kreiseldrehung des oberen offenen Endes füllt.

Sehr wichtig ist beim Ingangsetzen des Apparates, daß die Niveaukugel zunächst in die Stellung 1 so tief gesetzt wird, daß das Flüssigkeitsniveau, unter langsamer Verdrängung der Luft aus dem Adsorbens, dieses nur unten berührt und die ganze Masse spontan benetzt.

Die Fasertonerde saugt sich von selbst ohne hydrostatischen Druck voll Lösung, die dabei unten die m. o. w. scharf abgegrenzte Adsorption (bei gefärbtem Adsorbendum) sofort erkennen läßt und, ganz entfärbt bzw. entgerbt, schließlich

im oberen Abflußröhrchen erscheint, wenn man mit der Niveaukugel bis zu diesem oberen Ausgangsröhrchen (Stellung 1a) nach völliger Durchfeuchtung der Tonerde hinaufgerückt ist. Das ist der Moment, wo nun das Niveaugefäß in die wesentlich höhere Stellung 1b zu bringen ist. Wenn dann die Flüssigkeit das Knie der Leitung überschritten hat, dann setzt die Heberwirkung in dieser Leitung ein, und es gleichen sich der hydrostatische Überdruck vom Niveaugefäß und die Heberwirkung einigermaßen aus bis zu einer ruhigen Bewegung, deren Geschwindigkeit man nun leicht durch die entsprechende Verschiebung der Niveaukugel regulieren kann. Zu dieser genaueren Einstellung der Abflußgeschwindigkeit ist der Tropfenzähler vor dem Verteiler angebracht. Soweit möglich stellt man auf etwa 15 bis höchstens 20 Tropfen/Minute ein. Tritt eine Hemmung ein, so kann man die Flüssigkeit wieder in Bewegung bringen, indem man sie in dem (oben mit der linken Hand abgeklemmten) Schlauch vorsichtig nach unten schiebt („melkt"). Der Verteiler zieht nun selbsttätig den Vorlauf von 30 ccm in das erste (Vorlauf-)Kölbchen ab. Das ist nötig, weil in dem (notwendig) überschüssigen Adsorbens auch etwas von den schwer adsorbierbaren Bestandteilen der Lösung zurückgehalten wird. (Die bekannte bei der Benutzung von Filtern für jede quantitative Bestimmung störende Fehlerquelle, auf die Wi. Ostwald in seiner „Analytischen Chemie" vor langer Zeit — als typische Adsorptionserscheinung hingewiesen hat.)

Sobald die Luft aus dem Abgangsrohr des Vorlaufgefäßes nicht mehr entweichen kann, steigt die Flüssigkeit nun zu dem höher liegenden zweiten Ansatzrohr in das eigentliche Analysenkölbchen (110 ccm) hinüber, bis wieder dessen Luftaustrittsröhre den Zufluß abschließt. Wenn in diesem Abschluß- und Steigrohr die Flüssigkeit auf die Höhe des Niveaus im Kugelgefäß gestiegen ist, so schließt der ganze Vorgang von selbst ab. Alle Gummiverschlüsse müssen hierfür luftdicht schließen! Im Analysenkölbchen stehen nun 110 ccm Lösung des „Nichtadsorbierbaren" zur Verfügung für die abschließenden chemischen Untersuchungen; in der praktischen Gerbmaterialanalyse nur für die in allen Einzelheiten aufs genaueste vereinbarte Trockengehaltsbestimmung, sonst je nach Eignung für chemische und physikochemische Ermittelungen: Polarimetrie (in den völlig farblosen und blanken Adsorptionsfiltraten bestens vorbereitet); gegebenenfalls für Kolorimetrie, Titration, spez. Gewichtsbestimmung oder schließlich für eingehendere organisch-chemische Durchprüfung.

Nach Abschluß der Adsorption nimmt man das Analysenkölbchen und das Vorlaufkölbchen mit Verteiler ab und läßt destilliertes Wasser von der Niveaukugel durch das Adsorptionsröhrchen fließen, bis einige Tropfen keinen organischen Rückstand mehr beim Eintrocknen und Verglühen hinterlassen. Dann setzt man dem dest. Wasser kleine Mengen eines geeigneten Reagens zu (z. B. bei Gerbstoffbestimmung Ferriazetatlösung, bei Stärke Jodlösung usw.) und erhält so ausgezeichnete chromatoskopische Erkennungs-Anfärbungen („eisenbläuende" und „eisengrünende" Gerbstoffe).

Man beschließt die Analyse mit 1stündigem Erkaltenlassen der Schale mit Trockensubstanz im Exsikkator und Wägung mit aufgelegtem mitgewogenem Deckel.

Die Geräte werden von der Glasbläserei Weigand, Chemiegebäude der Technischen Hochschule Dresden, hergestellt.

Schlußbemerkung.

Die Fußnote 1) weist auf mancherlei Anwendungen dieses nach Möglichkeit exakt ausgestalteten adsorptiometrischen Analysenverfahrens, namentlich für pflanzenchemische Untersuchungen, und auf dort gegebene Zahlenbelege hin.

Die Gemeinschaftsarbeit der Prüfung der Fasertonerdemethode durch die Deutsche Sektion des I. V. L. I. Ch. (Z. analyt. Chem. **1905**, 103 u. 627 und Collegium **1906**, Nr. 245) waren noch mit einer weniger vollkommenen Apparatur ausgeführt worden. Mit dem hier geschilderten Adsorptions-Apparat und -Verfahren wäre eine noch bessere Übereinstimmung hervorgekommen, als sie damals schon die praktischen Anforderungen, gegenüber dem damaligen Hautpulververfahren wenigstens, erfüllt hatte.

Aus dem Agrikulturchemischen und Bakteriologischen Institut der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Nach vierunddreißig Jahren*); zur Frage der Bodengare.

[Eine immer noch große Aufgabe für die angewandte Kolloidchemie.]

Von Paul Ehrenberg (Breslau).†) (Eingegangen am 11. Mai 1942)

Einleitung.

Noch immer ist in der wissenschaftlichen, noch mehr in der praktischen Landwirtschaft der Erdboden der „große Unbekannte“[1]). Den zweiten schwer zu beurteilenden Faktor auf dem genannten Gebiet, das Klima, hat die neuzeitliche Wettervorhersage ein wenig zugänglicher gemacht. Freilich sind wir trotz gewisser Ansätze, mögen sie auch erst bescheiden sein[2]), noch von einer nutzbaren Beeinflussung des Wetters für landwirtschaftliche Zwecke weit entfernt. Indes Beregnungsanlagen, Anpassung der Züchtung an das Klima bestimmter Gaue, Verwendung bodenständiger Sorten und anderes mehr geben uns, wenn auch noch nicht allzu viel Erfolge für die Gegenwart, so doch größere Hoffnungen für die Zukunft. — Aber der Erdboden! Weshalb wird er, dem in allen deutschen Gegenden seit nahezu einem, vielfach seit zwei Jahrtausenden und mehr die Fürsorge und der Fleiß des deutschen Bauern gelten, nicht vor unsern Augen fruchtbarer, sondern beharrt zum guten Teil allenfalls in seiner Leistung? Weshalb gelingt es so selten, den Segen guter Erntejahre, wie wir sie etwa 1913 oder 1933—1935 hatten, weiter zu erhalten und womöglich fortschreitend zu steigern? Weshalb sind zweckmäßige Kulturmaßnahmen doch gar nicht selten ohne den sicher erwarteten Erfolg[3]), so daß mancher Landmann sich von der Bahn sachgemäß erforschter Tatsachen abwendet und irgendeinem mit klingenden Worten vorgetragenen Aberglauben zum Opfer fällt? — Man wird vielleicht darauf erwidern, daß die Masse immer gern wundergläubig ist und die Heilkunde zum Beispiel mit ganz den gleichen, trüben Erfahrungen zu rechnen hat. Aber auch abgesehen davon, daß der Unwissende gar zu gern das vom Forscher mühsam Erarbeitete nicht anzuerkennen gewillt ist, da er es eben selbst nicht besitzt, müssen doch noch gewaltige Lücken in unserem Wissen vom Erdboden klaffen[4]), die dann eben unsere Maßnahmen und Ratschläge nicht fruchtbar genug werden lassen.

Man würde unrecht handeln, wollte man der Wissenschaft vom Landbau die Schuld für diese Lücken geben. Nur reichlich ein Jahrhundert am Erdboden, was dessen landwirtschaftliche Bedeutung anlangt, forschend tätig, an Forschungsmitteln heute wie früher weit hinter vielen anderen Gebieten der Wissenschaft zurückstehend (obwohl zum zweiten Male innerhalb eines Menschenalters uns vom Schicksal eine eindringliche Lehre darüber auferlegt wird, wie groß die Wichtigkeit der dem heimischen Erdboden entstammenden Nahrungsmittel ist), konnte sie nach der Lage der Dinge kaum mehr tun. Daß man seit der Jahrhundertwende zuerst in den Bodenkleinlebewesen[5]), dann im vergangenen Jahrzehnt in

*) *Die ersten Beiträge von P. Ehrenberg über kolloidchemische Probleme in der Agrikulturchemie erschienen in Band 3 der Kolloid-Zeitschrift, 1908, also vor 34 Jahren. — Schriftleitung.*

†) Im Band 3 vom Jahre 1908 dieser Zeitschrift schrieb ich am Schlusse einer Abhandlung über die Beziehungen der Kolloidforschung zur Agrikulturchemie: „Als vor nunmehr zweiundvierzig Jahren der Agrikulturchemiker F. Schulze seine sorgfältigen Untersuchungen über Tonausflockungen veröffentlichte, schloß er mit der Hoffnung, daß die sich aus seinen Beobachtungen ergebenden ‚höchst bedeutungsvoll erscheinenden Perspektiven nach dem agronomischen Gebiete hin‘ gebührende Berücksichtigung durch die wissenschaftliche Landwirtschaft finden würden. Wenn auch diese Hoffnung trog, so wird heute wohl zweifellos dieser Wunsch des alten Gelehrten, nach heutiger Ausdrucksweise eben Heranziehung der Kolloidforschung in der Agrikulturchemie, steigende Erfüllung finden.“ Wie weit meine damalige Erwartung heut nach beinahe gleich langer Zeit Erfolg gehabt hat, sei hier dargelegt.

[1]) Z. B. A. Mayer, Agrikulturchemie **2**, 1. Abt. (Heidelberg 1914), 185. — Vorwort der Druckschrift „Bessere Bodenbearbeitung“, Heft **70** der R. K. T. L.-Schriften (Berlin 1937), 3. — F. Giesecke, Bodenkunde u. Pflanzenernährung **21/22**, 53 (1940).

[2]) A. Wendler, Probleme der kosmischen Physik **9** (Hamburg 1927), 1—107.

[3]) Z. B. E. Reinau, Fortschritte der Landwirtschaft **1**, Punkt 1 (Wien 1926), 710.

[4]) Bessere Bodenbearbeitung (ohne Autor), a. a. O. 9.

[5]) Diese spielen noch jetzt auch bei vielen Fachleuten ohne Beweis dafür die Hauptrolle für die Bodengare. So schwer kommt man von einmal aufgenommenen Irrtümern los! Vgl. E. A. Mitscherlich, E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **9** (Berlin 1931), 540/1. O. Tornau, ebenda, 96/7. M. Popp, ebenda, 222. A. Rippel, ebenda, 293. Von mehr „praktisch“ gerichteten Büchern, z. B. H. Burmester, Ackerbaulehre I—IV (Hannover 1935), 1—120, 23. Dagegen richtige Stellungnahme bei P. Ehrenberg, Mitteilung Landw.-Institut Breslau **6** (Berlin 1910), 26. E. Reinau, Fortschritte der Landwirtschaft **1** (Wien 1926), 711. P. Vageler,

den organischen Bodenbestandteilen (Humus) den letzten Schlüssel für die Bodenfruchtbarkeit suchen zu müssen glaubte, war zeitbedingt und lag auch daran, daß neue, grundlegende Erkenntnisse sich meist nur recht langsam selbst in Fachkreisen einer Verwendung als wirklicher Baugrund neuen Forschens erfreuen[6]), zumal wenn sie Erwerbung und Nutzung von bisher fernliegenden Vorkenntnissen verlangen und daher unbequem sind. Denken wir an die Ablehnung, welche zuerst auf technischem Gebiet Eisenbahnen und Dampfschiff, allgemein die Wettervorhersage und die Schutzimpfung, in der Wissenschaft die physikalische Chemie, die „Spatenwissenschaft" und anderes fanden und zum Teil noch finden! —

Welches Fach der Forschung, welcher Gewinn an Wissen und Können mit seiner Anwendung fehlt uns beim landwirtschaftlich genutzten Erdboden im wesentlichen noch heute?

Ausführung.

Wir wissen, daß die Ernteerträge sich seit der Zeit des Perikles, wo man in Attika etwa die doppelte bis dreifache Aussaatmenge erntete, bis zum heutigen Tage in unserem Vaterland etwa auf die zehn- bis zwanzigfache Aussaatmenge und noch ein Teil mehr gesteigert haben. Abgesehen von den mannigfaltigen Schmarotzern, gegen die man sich immerhin vielfach besser zu schützen lernte, sowie von den immer wieder drohenden Wetterschäden, die natürlich beide mit steigenden Aufwendungen des Landmanns für den Ackerbau immer empfindlicher werden, sind doch im großen und ganzen viele Fortschritte zu verzeichnen. Saatgut, Pflege, Düngung, Erntemaßnahmen, Bodenbearbeitung, Züchtung, Wirtschaftsleitung und anderes sind unzweifelhaft, zwar in den einzelnen Betrieben und Gauen in wechselndem Umfang, aber doch fast überall merklich verbessert und werden auch mit Einrechnung der wohl auf allen großen Gebieten nun einmal mit einer gewissen Regelmäßigkeit zeitweise auftretenden „Wellentäler" weitere Verbesserungen erfahren. Aber das genügt, wie die Erfahrung lehrt, nicht. Denn diese Verbesserungen sind meist, wenn auch erst allmählich mehr und mehr vervollkommnet, doch schon seit langen Jahrzehnten in Auswirkung; und bei aller Anerkennung der dadurch erzielten Mehrernten ist doch, wie gesagt, der Boden uns immer noch vielfach den vollen Erfolg schuldig geblieben. Was fehlt?[7])

A. Vorhandene Mängel weisen auf entscheidende Angriffspunkte für die Forschung hin.

Wenn man die neuzeitlicher Anschauung nach gerade am Erdboden nur allzu häufig zu beklagenden, schwerwiegenden Mängel aufzählen soll, so sind Garemangel, unzureichender Wasserhaushalt, Nährstoffauswaschung, Bodenerosion aller Art, wohl die hervorragendsten von den mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht leicht zu verbessernden. Was stellen sie nun dar, welchen Nutzen würde ihre Beseitigung bringen? Was ist schon zur Klarlegung und damit als Unterlage der Abhilfe getan, und was wäre vor allem noch zu leisten?

Ia. Garemangel und seine Untersuchung.

Garemangel ist ein von der landwirtschaftlichen Praxis wohl gekannter und gefürchteter Zustand des Bodens. „Gare" war schon nach altdithmarschischem Bauernbegriff[8]) das dem Erdreich durch landwirtschaftliche Maßnahmen vorübergehend verliehene Mehr an Fruchtbarkeit. Heute versteht man darunter ähnlich den für den jeweils in Frage kommenden Boden günstigsten Gefügezustand, der sowohl Luft als Wasser, Lockerheit wie „Schluß" in vorteilhaftestem Umfang vorhanden sein läßt. Dadurch wird ebenso das Leben der Kleinwelt im Erdreich wie das der höheren Pflanzen, die der Bauer anbaut, auf das beste gefördert[9]). Dieser gewissermaßen schwammartige, ebensowohl einen gewissen Zusammenhalt wie krümelnde Lockerheit aufweisende Bodenzustand[10]) wird durch mannigfaltige

Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932), 1. P. Ehrenberg, Bau des Ackerbodens (Dresden und Leipzig 1933), 52. In gewissem Umfange auch: C. La Rotonda, Kolloid-Beih. **35**, 432 (1932). P. Schachtschabel, ebenda **51**, 272 (1940). In gewissem Umfange dagegen: D. Feher, G. A. Manninger jun., M. Frank, Bodenkunde und Pflanzenernährung, Berlin **4**, 243—276, zumal 275 (1937).

[6]) Vgl. z. B. Bessere Bodenbearbeitung (ohne Autor), Heft **70** der Schriften d. R. K. T. L. (Berlin 1937), a. a. O. 13, wo bei der Darstellung der ungefähren Größe der Poren eines schweren Lehmbodens die Kolloide und ihre Dimensionen überhaupt noch nicht berücksichtigt sind.

[7]) Bessere Bodenbearbeitung (ohne Autor), a. a. O. 9.

[8]) N. Falck, Beiträge zur Geschichte der Schleswig-Holsteinischen Landwirtschaft (Kiel 1847), zweiter Nachtrag, 101. P. Ehrenberg, Forschungsdienst **2** (Neudamm und Berlin 1936), 124; ebenda **13**, 79 (1942).

[9]) O. Tornau, E. Blanck's, Handbuch der Bodenlehre **9** (Berlin 1931), 95.

[10]) O. Heuser, E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **8** (Berlin 1931), 15/6.

Bodenbearbeitungsmaßnahmen, durch chemische Umsetzungen, biologische Aufarbeitung organischer Reste[11]), auch durch Frost, durch Wechsel von Trockenheit und Befeuchtung, durch Einflüsse der Pflanzen und Tiere[12]), vor allem aber durch kolloidchemische Vorgänge der verschiedensten Art bedingt[13]), wie schon seit Jahren ausgeführt und von der Fachwelt im Laufe der Zeit mehr und mehr anerkannt worden ist[14]). Auch die von W. Kubiena in langjähriger Arbeit ermittelten, durch Tiere, Pflanzen und aufsteigende und verdunstende Bodenlösungen hervorgerufenen Gefügebeeinflussungen sind hier zu erwähnen[15]).

Freilich ist leider mit dieser allgemeinen Erkenntnis noch nicht viel gewonnen. Im einzelnen hat man trotz mancher Versuche es kaum vermocht, der überaus komplexen, mannigfaltigen Erscheinung der Gare nahezukommen[16]). Daß es kaum durchführbar ist, ein nicht gares Bodenstück in ein gares umzuwandeln, ohne dafür einmal sehr lange Zeit zu brauchen und zugleich darin maßgebende andere Veränderungen in die Wege zu leiten, die zum Schluß einen Vergleich stark erschweren, hat bisher wohl die Arbeiten über die Gare mit am meisten behindert. Nur eine Ausnahme gibt es, die Frostgare[17]), die man in Kürze und ohne sonst bedeutungsvolle Veränderungen in chemischer oder biologischer Hinsicht zu erzwingen vermag. Aber diese Frostgare wird, da sie meist ziemlich wenig dauerhaft ist, in der landwirtschaftlichen Praxis gewissermaßen nicht als ganz vollwertige Gare betrachtet. Trotzdem ist natürlich an dieser Stelle von der Forschung besonders angepackt worden[18]), und mit recht beachtlichem Erfolg[19]), was die theoretische Klärung der Verhältnisse anbelangt. Zu einer Weiterausbildung und besonders zu einer neuartigen Ausnutzung für die praktische Landwirtschaft, bei der gute Frostgare für schwere Böden vielfach entscheidend sein kann, haben es leider die Umstände noch nicht kommen lassen. Doch wird bei fernerer Bearbeitung dieser Fragen voraussichtlich, sei es durch möglichste Regelung des Wassergehaltes im Erdreich vor dem Frost oder durch Vorkehrungen für Erleichterung des Wasserabflusses nach Verschwinden des Frostes aus dem Boden oder anderweit eine beachtliche Förderung der Ausnutzung der Frostgare durch den Landmann mit der Zeit erreicht werden. Ist mir doch schon seit Jahren ein derartiger Fall bekannt[20]).

Sonst lag leider für die experimentelle Bearbeitung der Bodengare in ihren übrigen Formen [die Bodengare der Tropen scheidet für uns hier zunächst natürlich aus[21])] die große Schwierigkeit vor, daß im Ackerbau draußen entnommene Proben garen und ungaren Erdbodens trotz aller Sorgfalt bei der Probenahme keine Sicherheit dafür boten, daß wirklich völlig gleichartige, nur durch das Vorhandensein beziehungsweise Fehlen des Garezustandes voneinander unterschiedene Erdmuster vorlagen. An dieser Unsicherheit krankte eine ganze Reihe sonst nützlicher Forschungsarbeiten. Erst vor kurzer Zeit

[11]) F. Giesecke, E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 8 (Berlin 1931), 432.

[12]) R. W. Hoffmann in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 7 (Berlin 1931), 381.

[13]) E. Reinau, a. a. O. 711; O. Heuser, a. a. O. 14.

[14]) Nicht ganz undeutlich zu verfolgen in den Auflagen des Buches Bodenkunde von E. A. Mitscherlich, 1. Auflage 1905: keine Erwähnung der Bodenkolloide. 2. Auflage 1913: kurze Erwähnung derselben 57, 91/2 und 104. 3. Auflage 1920: 63—67, 103 und 116/7 und 4. Auflage 1923: 61—65, 98, 100 und 110/1. — O. Tornau, a. a. O. 94. P. Vageler, a. a. O. V und 17.

[15]) W. Kubiena, Bodenkundliche Forschungen 4, 380—412 (1935); derselbe, Z. Pflanzenernährg, Düngung und Bodenk. A 31, 255—278 (Berlin 1933); derselbe, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 2, 1—23 (1937). Dort auch weiteres Schrifttum.

[16]) G. W. Robinson, Die Böden (Berlin 1939), 215; G. Hager in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 8 (Berlin 1931), 69.

[17]) O. Tornau, a. a. O., 180/1, 191/2, 196.

[18]) A. v. Nostitz, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde A 15, 273 (1930).

[19]) H. Gorka, Kolloid-Beih. 25, 127 (1927). E. Jung, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde A 19, 326 (1931); derselbe, Kolloid-Beih. 32, 320 (1931); derselbe, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde A 24, 1 (1932). Sonst noch z. B. G. Heyn, Wiss. Arch. Landwirtsch. A 1, 671 (1929). R. Fleischmann, Fortschr. d. Landw. 6 (Wien 1931), 673. E. Günther, Landw. Jb. 73 (Berlin 1931), 893. P. Kokkonen, Acta forest. fenn. 30, Nr. 3 (1926). G. Heyer, Gerland's Beitr. Geophysik 52, 68 (1938). K. Endell, W. Loos und H. Breth, Zusammenhang zwischen kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung (Berlin 1939), 1. K. Gripp und W. G. Simon, Naturwiss. 22, 8 (1934). A. Nömmik, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 21/22, 215 (1940). I. Ruess, ebenda 8, 152 (1938) u. a. Weiteres Schrifttum z. B. bei G. Hager in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 7 (Berlin 1931), 71.

[20]) Bei Herrn Erbhofbauern Heinrich Nägel, Crumbach bei Cassel, Söhrebahn. Anderen Orts im Schrifttum schon von mir geschildert.

[21]) Suringar, bei J. Behrens, Mitteilungen Dtsch. Landw.-Ges. 19, 181 (1904). Vgl. auch M. Hoffmann, ebenda 21, 145 (1906). J. D. Kobus nach E. A. Mitscherlich, Bodenkunde, z. B., 4. Aufl. (Berlin 1923), 306. A. H. Lebedjantzew, Soil Sci. 18, 419 (1924). V. Kás, Sbornik československ. zemédelsk 1, 86 (1926). W. Czermak, Landw. Versuchsstat. 76, 75 (Berlin 1912).

gelang es, von der etwa völlig garen Bodenprobe auch eine ganz gleichartige, aber gänzlich ungare dadurch herzustellen, daß man sie dem Druck von hundert und mehr Atmosphären aussetzte[22]). Damit besteht jetzt die Möglichkeit, ungaren Erdboden durch Frost gar zu machen und ihn nach Wunsch wieder seiner Gare zu berauben, ohne weitere wesentliche Veränderungen in ihm zu veranlassen. Läßt man Erde außerdem sehr rasch durch flüssige Luft gefrieren, so wird sie dabei nicht gar. Ferner kann man anderweit gar gewordenen Boden durch Druck wieder ohne weitere Veränderungen ungar machen, wobei leider das daran anzuschließende, alsbaldige Wiedergarmachen noch unmöglich ist. Denn dazu sind in der Natur Monate erforderlich, die nicht ohne andere Wirkungen bleiben. Nur die, wie gesagt, meist wenig dauerhafte Frostgare ist ohne Schwierigkeit künstlich herzustellen. Immerhin vermag man jetzt schon auf einigermaßen ausreichender Grundlage vorzugehen. Man erinnere sich vergleichend, daß in der Medizin die beliebige Hervorrufung und Beseitigung einer Erscheinung zumeist ein wesentlicher Schritt zu ihrer Erforschung ist. — Für die weitere Untersuchung sind auch einige Richtlinien erzielt worden. Soweit man bisher zu urteilen vermag, ist dabei einmal die Garefähigkeit von Bedeutung. Wir wissen, daß zum Beispiel reiner Sand nur bei bestimmten Feuchtigkeitsgehalten ein sehr rasch vorübergehendes günstiges Gefüge anzunehmen vermag[23]). Neuerdings dürfte nach dieser Richtung durch die Untersuchungen über Thixotropie von Mineralpulvern mikroskopischer Größe eine beachtliche Ausweitung unserer Erkenntnis erfolgt sein[24]). Mit der Zunahme der Schwere des Bodens, mit dem steigenden Anteil organischer [negativ geladener Humus] und anorganischer [negativ geladener Ton[25]), positiv geladenes Eisen- und Aluminiumhydroxyd usw.] kolloider Bestandteile wächst die Garefähigkeit, die zweckmäßig durch die Wasserdampfanlagerung über 50proz. Schwefelsäure nach Kuron[26]) bestimmt wird, und etwa mit der daraus zu berechnenden Bodenoberfläche anzugeben ist. Die Entwicklung der Gare selbst kann durch die Krümelanalyse, die bisher von H. Dittrich in bester Form durchgearbeitet wurde, ermittelt werden[27]) oder unter Bezugnahme auf die Garefähigkeit und Einberechnung derselben durch Untersuchung des Bodengefüges nach der von K. Hellmich[28]) weiter ausgeführten Untersuchungsart von R. Ch. Fischer, J. Donat und F. Sekera[29]). Ohne daß hiermit schon die besten Verfahren gefunden sein dürften, läßt sich doch einstweilen danach mit der Möglichkeit deutlicher Feststellungen arbeiten.

Ganz besondere Sorgfalt erfordert bei allen Gareuntersuchungen die Probenahme. Ist dieselbe bei der Verschiedenartigkeit des natürlich gelagerten Erdreichs schon immer nur mit größter Schwierigkeit befriedigend auszuführen, wie der Agrikulturchemie nur zu gut bekannt ist, so steigern sich diese Hemmungen bei Gareuntersuchungen dadurch, daß man die Erde nicht in größerem Umfange mischen oder anderweit behandeln darf, weil man derart ihr Gefüge vermutlich verändern würde[30]). Es bleibt nicht anderes übrig, als unter vorsichtiger, verschiedenartiger Probenahme nach Fläche und Tiefe und mit besonders großen Zahlen von Bestimmungen zu arbeiten, was indes ebensowohl Mühe und Kosten stark vermehrt, wie die Untersuchung auch für den Forscher weniger fesselnd und dafür stärker ermüdend macht, vom raschen Erfolge ganz abgesehen.

Ib. Gareformen.

Eine zweite Behinderung der Erforschung der Gare liegt in ihrer Mannigfaltigkeit. Wir unterscheiden wohl am besten vom Standpunkt des Landwirts

---

[22]) W. Dix, Bodenkunde und Pflanzenernährung **24**, 198, 201 (1941). K. Hellmich, ebenda, 207, 211, 230. Zumal die zweite Arbeit.

[23]) O. Tornau, E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **9** (Berlin 1931), 95.

[24]) H. G. F. Winkler, Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938).

[25]) A. L. S. Bär und H. J. C. Tendeloo, ebenda **44**, 97 (1936).

[26]) H. Kuron, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **18**, 179 (1930); derselbe, Kolloid-Beih. **36**, 178 (1932); derselbe, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **21**, 271 (1931); derselbe, ebenda, **24**, 257 (1932); derselbe, ebenda, **25**, 179; derselbe, ebenda, **33**, 298 (1934). W. Dix, Bodenkunde und Pflanzenernährung **24** (Berlin 1941), 188. K. Hellmich, ebenda, 209, 220, 228.

[27]) H. Dittrich, Bodenkunde und Pflanzenernährung **16** (Berlin 1939), 16.

[28]) K. Hellmich, a. a. O., 222 u. f.

[29]) R. Ch. Fischer in Till-Ramsauer, Österr. Bodenkart. (Wien 1937), 150. J. Donat, Ernährung der Pflanze **33** (Berlin 1937), 357. F. Sekera, Bodenkunde und Pflanzenernährung **6** (Berlin 1938), 259. W. Dix, ebenda **24**, 191 (1941). K. Hellmich, ebenda, 222.

[30]) Vgl. z. B. auch L. Podzena, Bodenkunde und Pflanzenernährung **24** (Berlin 1941), **151**, 175/6. Weiter W. Schoel, ebenda **13**, 305 (1939). L. Rüger in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **5** (Berlin 1930), 1.

rasch vorübergehende Gareformen:	Frostgare Bedeckungsgare Schattengare
länger haltbare Gareformen:	Vorfruchtgare Düngergare Bearbeitungsgare Tropengare

deren Ursachen bis auf die erste noch durchaus nicht in erwünschter Weise klargelegt sind. Doch darf man annehmen, daß bei der Bedeckungsgare[31]) die im Erdreich zurückgehaltene Feuchtigkeit[32]) wie die Kohlensäure durch ihre Ansammlung wesentlich fördernd auf die Garebildung Einfluß nehmen, indem sie, zumal die letzte, Kalk und andere auf die Bodenkolloide ausflockend wirkende Salze vermehrt in Lösung bringen. Dies wirkt vermutlich auch im Walde unter verschiedenem Baumbestand[32a]). Gleichzeitig wird das Bodenleben begünstigt, die Krustenbildung durch Verhütung der Wasserverdunstung ausgeschlossen[33]). Durch Quellen der Bodenkolloide[34]) nimmt das Gesamtvolum des Bodens zu. Die oft sehr kurzlebige[35]) Schattengare[36]) wird vermutlich je nach dem Schattengeber, zumeist einer Feldfrucht, und ihrer Bestandesdichte, mehr oder minder an die Bedeckungsgare sich annähern[37]), wozu die mechanischen Zug- und Rüttelwirkungen der Wurzeln kommen, wenn deren Halm oder Sproß vom Winde bewegt wird[38]). Außerdem ist für die Bedeckungsgare stärker, die Schattengare schwächer, während ihrer Ausbildung ein Schutz gegen garezerstörende Einflüsse des Regens, Hagels sowie gegen die sich ungünstig auswirkende, schon erwähnte Krustenbildung vorhanden[39]).

[31]) O. Tornau, a. a. O., 200/1. R. Melville, E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **1**, Erg.-Bd. (Berlin 1939), 265.

[32]) E. Wollny, Forschg a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **3** (Heidelberg 1880), 330. C. Eser, ebenda **7**, 1 (1884). F. H. King, 10. annual report Expt. Stat. Wisconsin **1894**, 186.

[32a]) W. Graf zu Leiningen in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **9** (Berlin 1931), 420—439; ebenda, 410.

[33]) W. Graf zu Leiningen in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre **9** (Berlin 1931), 429; bzw. R. Albert und H. Penschuk, Z. Forst- u. Jagdwesen **1909**, 166.

[34]) G. Blohm, Kühn-Arch. **12** (Berlin 1926), 402.

[35]) O. Tornau, a. a. O., 166.

[36]) O. Tornau, a. a. O., 133. A. Rippel, ebenda, 293.

[37]) O. Tornau, a. a. O., 95.

[38]) P. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Auflage (Dresden und Leipzig 1922), 379. Dort weiteres Schrifttum.

[39]) Bessere Bodenbearbeitung (ohne Autor), a. a. O., 8.

Bei der Vorfruchtgare, wie sie zumeist bei längerem Liegen des Feldes unter Grünland oder ähnlichen, den Boden längere Zeit dicht bedeckenden Früchten, aber auch nach besonders gut bearbeiteten, gut bodenbedeckenden Nutzpflanzen festgestellt wird, wie unseren Hackfrüchten, wird im letzten Fall mehr ein zur Bearbeitungsgare gehöriger Garefall vorliegen, der daher später bei dieser seine Besprechung findet. Als maßgebend für die Vorfruchtgare nach Grünland[40]) können wir zunächst gewisse Bedeckungs- und Schattenwirkungen ansehen, wie sie ja durch die dichte Rasennarbe ausgeübt werden. Dazu tritt wesentliche Steigerung der Kohlensäurebildung, da die oft sehr beträchtliche Wurzelmasse mit ihrer Atmung zu der Tätigkeit der Kleinlebewesen tritt. Für das Wasser wird ebenso die Verdunstung aus der Bodenoberfläche selbst herabgesetzt, wie aus tieferen Schichten auf dem Wege über die Gräser und andere Pflanzen des Grünlands wesentlich gesteigert. Dazu muß vermehrte Bildung organischer Kolloide aus vergehenden Wurzeln, Blatteilen und dergleichen treten, verstärktes Kleintier- und -pflanzenleben, günstigere Verwitterung und damit im Laufe der Zeit sich gewiß auswirkende Vermehrung auch anorganischer Bodenkolloide sowie mancher Bodensalze, die freilich auch wieder von den Grünlandpflanzen bei guter Gare[41]) verstärkt aufgenommen werden. Ebenso wie in der Regel die Vorfruchtgare dieser Art zu ihrer Ausbildung einige Jahre gebraucht hat und dabei auch nicht ohne Einfluß von Frost, wie Trockenheit und Nässe geblieben ist, wird sie auch häufig von längerer Dauer sein, wobei noch Beachtung verdient, daß sie ja zur Beobachtung und Auswirkung immer nur bei einem Umbruch, somit in Verbindung mit Bodenbearbeitung, kommt. Bei allen diesen Möglichkeiten ist indes dichter Pflanzenwuchs Voraussetzung. Sonst, wenn er nachläßt, verliert sich mit zunehmender Zeitdauer die Vorfruchtgare immer mehr, wobei auch das Klima je nach seiner Art starken Einfluß besitzt.

Bei der Düngergare spielen unseres Wissens besonders Kalk und Stalldünger, wie ähnliche organische Reste, eine Rolle. Beide sind seit langer Zeit in der praktischen Landwirtschaft als die eigentlichen Garebringer bekannt, neben der später zu besprechenden Bodenbearbeitung. Stalldünger als Erzeuger der kalklösenden Kohlensäure und gleichzeitig in noch wenig bekanntem Umfange von Humuskolloiden, Kalk als Aus-

[40]) Th. Roemer, Bodenbearbeitung, in Handbuch der Landwirtschaft **2**, 211 (1929).

[41]) W. Laatsch, Angew. Chem. **51**, 400 (1938).

flockungsmittel für Bodenkolloide[42]) und Festiger des Bodengefüges durch Bildung von Häutchen und Überzügen beim Verlust von Wasser, werden zugleich auch auf den Wassergehalt des Erdreichs zum Teil, wie Stalldünger, begünstigenden Einfluß nehmen, andererseits durch Wasserzufuhr und Wasserverdunstung erst ihre Wirkungen ausüben können. Die Neuentstehung von Humuskolloiden, die in geringerem Umfange als bei der durch Stalldünger oder auch Gründüngung[43]) verursachten Humusbildung, also als bei der Düngergare, auch zumal für die Vorfruchtgare, aber auch etwas für die Bedeckungs- und Schattengare, ja auch schließlich für die Bearbeitungsgare in Frage kommen wird, kann auch durch Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen ihnen und anorganischen Kolloiden wichtig sein[44]). Insofern der Stalldünger das Pflanzenwachstum fördert, verstärkt sich weiter die Wurzelatmung und damit auch die Kohlensäurebildung. Dazu verursacht der Stalldünger mittelbar und unmittelbar eine gewisse Lockerung des Erdreichs. Ob außer der Kohlensäurebildung[45]) bei Zersetzung des Düngers durch Kleinlebewesen auch dieselben noch eine weitere erhebliche Rolle bei der Garebildung spielen, kann vermutlich nur für die Salpeterbildner bejaht werden. Dieselben erzeugen salpetrige bzw. Salpetersäure und lösen derart Kalk, entwickeln Kohlensäure und tragen so in doppelter Hinsicht zur Anreicherung der Bodenlösung mit Kalksalzen bei, die ausflockend auf die Bodenkolloide zu wirken vermögen. Da weiter das gelöste Kalziumbikarbonat bei Verdunsten des Wassers sich wieder als festes Karbonat in Überzügen und Fäden ausscheidet, das Kalziumnitrat lediglich zum Teil als solches von den Pflanzen aufgenommen, vielfach aber nur unter Zurückbleiben von Kalziumbikarbonat von denselben verwertet wird, so wirken die salpeterbildenden Bakterien ähnlich wie die nur Kohlensäure beim Abbau organischer Massen ausscheidenden garebegünstigend. Das Gleiche kann auch noch für die Kleinlebewesen gelten, welche dabei organische Säuren entstehen lassen, wie auch für die Wurzeln höherer Pflanzen, aus denen organische Säuren ausgeschieden werden, wie es ja z. B. für Apfelsäure bekannt ist. Indes dürften außer der Bildung von Kohlen- und Salpetersäure diese Vorgänge an Bedeutung stark zurückstehen. Schleimbildung durch Kleinlebewesen oder auch Tiere (Schnecken, Regenwürmer) ist wohl für die Düngergare ohne wesentlichen Einfluß. — Daß auch Handelsdünger die Gare günstig oder ungünstig beeinflussen können, liegt insofern nahe, als dieselben Pflanzenwachstum und damit Kohlensäurebildung fördern, auch zum Teil im Boden kohlensaures Ammoniak bilden, was ja auch von Stalldünger, Jauche und dergleichen gilt. Dies wirkt durch seine Ionen nicht gerade vorteilhaft auf die Ausflockung der Kolloide. Wenn dann später aus dem Ammoniak aber Salpetersäure entsteht, wandelt sich das Bild. Außerdem bringen z. B. das schwefelsaure und andere Ammoniakformen Säurereste in das Erdreich, die dort kalklösend wirken müssen. Umgekehrt hinterläßt Natronsalpeter bei seiner Aufnahme durch die höheren Pflanzen mehr oder minder Natriumbikarbonat oder Natriumkarbonat und betätigt sich derart gareschädigend, abgesehen davon, daß durch Basenaustausch der Natriumionen gegen in den Ausflockungen der Bodenkolloide gebundene Kalzium- und ähnliche zwei- und mehrwertige Ionen das Bodengefüge beeinträchtigt[46]) wird. Dem Boden Kalk zuführende Handelsdüngemittel, wie Kalksalpeter, Thomasphosphat und Superphosphat usw., müssen dagegen als gareförderndnd angesehen werden, wenn auch vielfach der in Frage kommenden Mengen und Verbindungen halber nur in unbedeutendem Umfange. — Die früher einmal geltende Ansicht, daß durch starke Entwicklung von Kohlensäure nach Art der Hefe-Zuckergärung in einem Kuchenteig der Boden aufgebläht werde, und derart die Gare entstehe[47]), ist um so weniger haltbar, als

[42]) G. Hager, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 2, 292 (Berlin 1923); derselbe, J. Landw. 65 (Berlin 1917), 244. Sonst noch ein außerordentlich umfangreiches Schrifttum.

[43]) P. Ehrenberg, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 19 (Berlin 1931), 74. K. Maiwald in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre Erg. 1 (Berlin 1939), 435.

[44]) S. E. Mattson, Kolloid-Beih. 14 (Dresden und Leipzig 1921/22), 291. S. A. Waksman, Humus (London 1936), 310, 312, dort weiteres Schrifttum. G. Hager, J. Landw. 68 (Berlin 1920), 76/78; derselbe in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 7 (Berlin 1931), 69. H. E. Myers, Soil Sci. 44, 331 (New Brunswick, New Jersey 1937). I. P. Conrad, ebenda 37, 179 (1934). G. I. Sideri, ebenda 42, 461 (1936). L. Meyer, Forschungsdienst 11 (Neudamm-Berlin 1941), 344.

[45]) G. Hager, a. a. O., 69.

[46]) P. Vageler, a. a. O., 113. G. Hager, J. f. Landw. 66 (Berlin 1918), 241.

[47]) Die irrige Ansicht noch bei E. A. Mitscherlich, Bodenkunde, 4. Aufl. (Berlin 1923), 101 u. f. Anscheinend vom gleichen Forscher noch aufrecht erhalten in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 9 (Berlin 1931), 540, ebenso bei H. Burmester, Ackerbaulehre (Hannover 1935), 22. Dagegen P. Ehrenberg, Mittlg. Landw. Inst. Breslau 4 (Berlin 1908), 481; derselbe, ebenda 6, 27 (1910); derselbe, Bodenkolloide, 1. Aufl. (Dresden und Leipzig 1915), 394. E. H. Reinau, Fortschritte der Landwirtschaft

stärkere, dauernde Anfeuchtung, wie sie beim Kuchenteig die Poren verschließt, der Gare abträglich ist, und weiter auch die Raummengen der in Frage kommenden Gase dieser Anschauung nicht entsprechen. — Daß bei der Düngergare auch Bodenbearbeitungsfragen nicht auszuschließen sind, wird bereits dadurch klar, daß z. B. Stalldünger oder Kalk ihre Wirkung auf das Erdreich nur recht auszuüben vermögen, wenn sie mit ihm gemischt und untergebracht sind.

Damit wenden wir uns der Bearbeitungsgare[48]) zu. Zumal in älterer Zeit bei der Schwarzbrache trat die Bearbeitungsgare stark hervor, da man das unbestellt bleibende Brachfeld der Dreifelderwirtschaft mehrere Male im Laufe des Sommers bearbeitete, außerdem zum Teil beweidete, wobei tierische Auswurfsstoffe sich dem Boden beimischten, und auch vielfach noch mit einer Stallmistdüngung versah. Jetzt muß durch rascher hintereinander in kürzerer Frist erfolgende Bodenbearbeitung möglichst der gleiche Gareerfolg erzielt werden. Dabei wirkt außer der Pflugtätigkeit noch fast jede andere Bodenbearbeitungsmaschine mit, weiter die Hand- und Maschinenhacke, die Häufelgeräte und anderes. Die rechtzeitige Entwässerung des Landes bis zu einer die erfolgreiche Bearbeitung begünstigenden Feuchtigkeit spielt dabei in neuerer Zeit eine sehr wichtige und hilfreiche Rolle, zumal damit auch eine bessere Durchlüftung verbunden ist. Hier erscheint die Entwässerung durch Dränung als wichtiges Ergänzungs- und Hilfsmittel der Bearbeitung auf dem Plan. — Natürlich ist wohl zu beachten, daß man durch alleinige Bearbeitung[49]), und sei sie auch noch so vollkommen, wie man dies etwa zeitweise durch die Bodenfräse erhoffte, eine Bodengare nicht zu schaffen vermag. Die Bearbeitung kann nur den Ausgang für die Garebildung bieten. Erst die dann folgende Tätigkeit von Witterung und Schwerkraft, von aufsteigendem Bodenwasser und Verdunstung, zum Teil auch von Frost und Temperaturwechsel usw., vermag mit den Kolloidumsetzungen in der Erde zusammen die Bearbeitungsgare zu schaffen, die aber freilich ganz wesentlich von angemessener Bodenbearbeitung abhängt. Ähnlich kann diese Maßnahme bei ungünstiger Witterung und entsprechend wenig geeigneter Bodenbeschaffenheit sich garehindernd auswirken.

Die Tropengare, bei der nach bisheriger Erkenntnis vermutlich vorwiegend die dort gewöhnlichen starken Unterschiede in den Temperaturen und in der Feuchtigkeit wirksam werden, außerdem wohl auch noch die in den Tropen erheblich gesteigerte mykologische Zersetzung des Humus wie sonstiger Reste und damit die Kohlen- und Salpetersäurebildung eine Rolle spielen, ist wohl noch am allerwenigsten in unseren Gesichtskreis getreten. Doch spielt sie anscheinend in heißen Ländern auf schweren Böden, unterstützt durch die Schattengare[50]) oder zum Teil auch ohne diese Hilfe, eine landwirtschaftlich bedeutsame Rolle. Außerdem mag sie auch unter unseren Breiten während heißer Sommermonate helfend bei den sonstigen Gareerscheinungen sich nebenbei betätigen, zumal bei Sommerschwarzbrache.

Ic. Die Eigentümlichkeiten der Gare.

Trotz der Mannigfaltigkeit der soeben geschilderten Garemöglichkeiten, die ja aber wesentlich mehr die Entstehungsart als das Ergebnis betreffen, wird indes, soweit man bisher zu urteilen vermag, doch das eigentlich maßgebliche Geschehen bei der Gare das gleiche bleiben: Eine Erzielung gewisser Gleichmäßigkeit der Bodenbeschaffenheit, indem gröbere, einen ziemlich ähnlichen Feinaufbau zeigende Krümel des Bodens in lockerer, aber nicht loser Aufschichtung aufeinander lagern, miteinander durch Bindungen an den Berührungsstellen zu einem gewissen „Schluß" verbunden. Je tiefer die Lagerung im Erdreich, desto stärker wird dieser Schluß sein[51]), aber auch an der Oberfläche des Erdbodens kann er eine besondere Ausbildung gewinnen, indem hier durch aufsteigende Bodenlösungen an den Berührungspunkten der Bodenkrümel Verbindungen stärker ausgebildet werden. Liegt der Boden nicht in der guten Krümelstruktur der Gare beziehungsweise des Garebeginns, so kommt es durch das gleiche Aufsteigen von Bodenlösungen zur Bildung einer Kruste[52]), die in unerwünschter Weise das Bodeninnere abschließt. Liegt aber gute Krümelstruktur der Gare vor, so können sich Verfestigungen durch aufsteigende Bodenlösungen nur an den verhältnismäßig spärlichen Berührungspunkten der groben Bodenkrümel bilden, freilich infolge der besseren Durchlüftung und damit stärkeren Verdunstung auch

(Wien 1926), 711, Punkt 10, wo weiteres Schrifttum. A. Rippel in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 9, 293 (1931).

[48]) O. Tornau, a. a. O., 131.

[49]) Derselbe, ebenda, 96 und 131.

[50]) Tf. de Camargo und P. Vageler, Bodenkunde und Pflanzenernährung 4 (Berlin 1937), 158.

[51]) O. Heuser, a. a. O., 16.

[52]) G. Hager, Z. Pflanzenernährg, Düngung u. Bodenk. A 2, 310 (1923).

ein wenig mehr nach der Tiefe hin. Denn mit zunehmender Durchlüftung muß auch der Kohlensäuredruck im Boden abnehmen und entsprechend die Ausscheidung von Kalkkarbonat je nach Wärme und Wasservorrat steigen. Dazu kommt dann, wie gesagt, nach oben zu Abscheidung der Mineralstoffe aus den aufsteigenden und verdunstenden Bodenwässern, die unter anderen Bedingungen Krusten bilden. Derart entsteht die feucht-lockere, beim Schließen der Hand leichte Zusammenballung ergebende, grobkrümelige Erde des garen Bodens, die bei etwas längerem, ungestörtem Liegen oben schwächeres Zusammenhalten nach Schollenart beim Darauftreten zeigt und auch in der tieferen Bodenlage nicht ohne Schluß ist. Da derart sehr in Gegensatz zu einem verkrusteten Erdreich bis in die oberen Schichten die Wachstumsbedingungen für höhere wie niedere Pflanzen überaus günstig sind, muß, nicht als Ursache, sondern als Folge der Gare, mit deren sehr starker Entwicklung gerechnet werden[53]). So kommt es auch ebenso zu rascher Keimung und Entwicklung von Unkraut, dessen Samen ja in großen Mengen meist im Erdreich lagern, so daß der Landmann es nun gut zu vernichten vermag. Es kommt aber auch zu sehr kräftigem Kleinleben und unter Umständen an der dem Licht ausgesetzten, obersten Bodenschicht zur Entwicklung von Bodenalgen, Moosjugendzuständen und ähnlichen Grünpflänzchen, die, zumal bei ausreichender Luftfeuchtigkeit, das von Praktikern gelegentlich als Kennzeichen der Gare beobachtete „Grünwerden" bedingen, ohne daß dies nun aber immer oder auch nur häufig auftreten müßte. Natürlich werden auch in den tieferen Schichten garen Bodens ebenso höhere Pflanzen wie Kleinlebewesen, zumal auch Bakterien, je nach ihren Ansprüchen und den Bedingungen, welche das Zusammenleben mit anderen Arten schafft, gute Wachstums- bzw. Vermehrungsverhältnisse finden. Sie werden dann selbst, als Ergebnisse der guten Bodengare, auch wieder mit ihrer Lebenstätigkeit dieselbe zu festigen und zu steigern vermögen, soweit die Gegenwirkungen nicht stärker werden. Bevor wir uns der Dauer und den Verlustaussichten für die einzelnen Garearten zuwenden, sei noch kurz darauf eingegangen, wie zu dem gleichen Ziele, einer guten Gare des Bodens, führend, doch die mannigfachen Gareverursacher bei den einzelnen Garearten sehr wechselnd beteiligt sein können:

Entscheidend für jede nicht gänzlich kurzfristige Gare, die daher diesen Namen verdient und nicht nur eine flüchtige Wasserkrümelung wie bei reinem Sand darstellt, ist: Vorhandensein von Bodenkolloiden, also für den Praktiker kurz gesagt, von Ton- usw. und Humusteilen. Ebenso von zwei- und mehrwertigen Kationen und damit von Säuren, welche die in Wasser kaum löslichen Karbonate des Kalks, des Magnesiums, des Eisens usw. ausreichend in Lösung bringen, darunter nicht zum wenigsten von Kohlensäure selbst. Dazu muß weiter flüssiges Wasser in ausreichender, aber nicht zu großer Menge verfügbar sein, und entsprechende Temperatur und ihr Wechsel sowie deren Wirkung auf das Wasser. Die sonstigen mineralischen und organischen Bodenbestandteile gehören, man möchte sagen, als Gerüst zu dem im Verlauf der Entstehung der Gare stattfindenden Aufbau des Bodens hinzu[54]), und damit dürfte der Kreis der grundlegend für die Bodengare entscheidenden Einflüsse geschlossen sein. Weiter rechnen wir hinzu: die Schwerkraft als Helfer bei der Bearbeitung wie bei weiteren mechanischen Veränderungen des Bodens; die Niederschläge, die Wasser bringen, wie die Sonne, die es wieder zu verdunsten strebt. Die Kohlensäureausscheidung im Boden befindlicher höherer und niederer Pflanzen sowie andere, ihnen zuzuschreibenden Säurebildungen. Dazu ebenso ihre zusammenklammernden wie zur Seite drückenden Wurzeleinflüsse, die klebenden Schleime niederer Lebewesen und deren gleichfalls Bodenteilchen umspinnende Wirkung. Auch des zum Teil stark wirkenden Quellens und Schwindens von Bodenkolloiden wie des beim Gefrieren von Wasser sich entwickelnden Kristalldrucks sei gedacht, sowohl des beim Übergang in die feste Phase, wie des vermutlich sehr viel stärker wirksamen eines Sichvergrößerns beim Wachsen von Eiskristallen. Noch manche anderen Einflüsse werden in Frage kommen. Dagegen mag es an der Zeit sein, die bisher seit nunmehr fast einem halben Jahrhundert ebenso häufig nachgesprochene wie ohne auch nur den Schein eines Beweises gebliebene Ansicht des Vorhandenseins bestimmter gareerregenden Kleinlebewesen endlich fallen zu lassen oder ..... zu beweisen.

Ohne vollständig zu sein, mögen in einer Zusammenstellung die wichtigsten Einwirkungen und ihre vermutliche Bedeutung für die verschiedenen Vorgänge der Gareentwicklung angegeben sein:

---

[53]) P. Vageler, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932), 1/2.

[54]) P. Ehrenberg, Bau des Ackerbodens (Dresden und Leipzig 1933).

Bei der Entstehung wirken wesentlich folgende Hilfsmittel:

Gareform	des Wassers der Niederschläge: Niedergehen	Verdunstung	Sammlung	Schnee	Schwerkraft
Frostgare	maßgebend	etwas	nicht	nicht	auftauendes Eis stark
Bedeckungsgare	etwas	nicht	stark	etwas	kaum
Schattengare	stärker	kaum	wenig	kaum	kaum
Vorfruchtgare	stark	kaum	kaum	etwas	kaum
Düngergare	etwas	etwas	etwas	etwas	etwas
Bearbeitungsgare	stärker	etwas	stärker	etwas	maßgebend
Tropengare	sehr stark	sehr stark	etwas	nicht	stark

Gareform	der verschiedenen Pflanzen: Wurzelwirkung	Säurebildung	Kleb- und Spinnwirkung	Abschirmen	Temperatur
Frostgare	nicht	nicht	nicht	nicht	maßgebend
Bedeckungsgare	nicht	vermutlich	etwas	maßgebend	kaum
Schattengare	etwas	nicht	kaum	maßgebend	kaum
Vorfruchtgare	stark	vielleicht	etwas	stark	kaum
Düngergare	nicht	maßgebend	stärker	nicht	kaum
Bearbeitungsgare	kaum	stark	stärker	nicht	stark
Tropengare	vielleicht	maßgebend	stark	vielleicht	maßgebend

Gareform	Mehrwertige Elektrolyte	Quellen und Schwinden der Bodenkolloide	Neubildung der Bodenkolloide	Ausflockung der Bodenkolloide	Boden-bearbeitung
Frostgare	kaum	nicht	nicht	stark	nicht
Bedeckungsgare	stärker	stark	vielleicht	stark	nicht
Schattengare	schwächer	stärker	kaum	stark	nicht
Vorfruchtgare	stärker	vielleicht	vielleicht	stark	stärker
Düngergare	maßgebend	stärker	stark	maßgebend	etwas
Bearbeitungsgare	stark	maßgebend	vielleicht	maßgebend	maßgebend
Tropengare	stark	maßgebend	kaum	maßgebend	maßgebend

Eine solche Übersicht kann zunächst nur die Aufgabe besitzen, durch allmähliche, auf sicherer Versuchsgrundlage zu erzielende Verbesserung eine Art Wegweiser zu werden.

Gleiches gilt von der folgenden Übersicht über die vermutlichen Aussichten hinsichtlich der Dauer der jeweils erreichten Gare unter weder besonders günstigen noch ungünstigen Bedingungen:

Gareform	vermutliche Dauer	rascher Verlust durch	für Erhaltung fördernd
Frostgare	wenige Wochen	nasses, mildes Wetter	guter Wasserabzug
Bedeckungsgare	wenige Wochen	längere Nässe	wechselndes Wetter, nicht zu feucht
Schattengare	wenige Tage	Trockenheit	wechselndes Wetter, nicht zu feucht
Vorfruchtgare	längere Wochen	längere Nässe	wechselndes Wetter, nicht zu feucht
Düngergare	einige Monate	längere Nässe	trockneres Wetter, nicht ohne Regen
Bearbeitungsgare	einige Monate	längere Nässe	trockneres Wetter, nicht ohne Regen
Tropengare	einige Monate	längere Nässe	wechselndes Wetter

Natürlich ist maßgebend für den Erfolg der Gare ihre Ausnützung. Wenn sie noch so gut und vollkommen erreicht ist, muß sie alsbald genutzt werden, oder man muß versuchen, sie durch besondere Maßnahmen zu erhalten, was zumeist schwierig ist. Allenfalls wird Schaffung einer fortdauernden Bedeckungsgare durch Überdeckung mit einer nicht gar zu dünnen Erdschicht[55]), wie sie die Hackkultur, aber auch z. B. früher in Südrußland gebräuchliche, besondere den Boden oberflächlich abschneidende Messer bieten, dazu helfen können; im Gartenbau auch wirkliches Zudecken mit Strohmatten und im Ackerbau hin und wieder vielleicht mit Dünger oder Kartoffelkrautabfall, auch zerfallenem Stroh u. dgl., auch wohl besonderem Papier, gelegentlich mit einer sich rasch entwickelnden Pflanzendecke. — Immerhin aber wird all das bei ungünstiger Witterung nur schwache Hilfe in Aussicht zu stellen vermögen.

[55]) A. Steinbrück, Bot. Arch. 23, 261 (1928).

Bislang ist die Gare je nach ihrer Form und den auf sie weiterhin wirkenden Verhältnissen eine flüchtige Gunst, die eigentlich immer wieder neu erworben werden muß. Ein großer Teil der ganzen Jahresarbeit unseres Landmannes besteht darin, sie vorzubereiten und oft genug den ersehnten Erfolg nur mangelhaft zu erreichen.

Id. Daraus erwachsende Aufgaben.

Daher scheint es Aufgabe der erst noch zu schaffenden Forschung über die Bodengare, für die es bisher kaum schwache Ansätze gibt, Mittel zu finden, die Gare des Ackerbodens leichter zu erreichen, und dann vor allem für längere Zeit, über Jahr und Tag, zu festigen und zu erhalten.

Dabei wird es gelten, die in diesem Aufsatz nur beiläufig und vielfach des beschränkten Raumes halber unvollständig erwähnten, auf die Zerstörung der Gare hinwirkenden Umstände, wie etwa stärkeres Vorkommen von zumal Natriumionen, Hydroxylionen, vielleicht auch Anionen mehrwertiger Säuren, ferner mechanische Einflüsse auf stark feuchtes Erdreich, wie auf trockenen Boden vereint mit Luftadsorption, und anderes in ihren Zusammenhängen zu erkennen und unter sorgfältiger Ausnutzung der Witterungsgunst bewußt zu vermeiden. Weiter muß eine mit auf umfassender Kolloidforschung aufbauende Ackerbaulehre, die nicht nur gelegentliche Feldversuche benutzt, sondern denselben bis in kleinste Umstände im Laboratorium forschend nachgeht, die Gare leichter und sicherer zu erreichen lehren. Als Hauptsache indes muß die Forschung über die kolloiden Vorgänge im Erdreich früherer und heutiger Zeiten zu ermitteln lernen, welche Möglichkeiten für eine langfristige Erhaltung der groben Bodenkrümel und des auf denselben sich aufbauenden Garezustandes durch die Wissenschaft gefunden und zweckmäßig angewendet werden können. Einmal planmäßige Durchforschung vorhandener Naturgareformen von langer Dauer, wie versuchsweise Anwendung der irgendwie möglichen gareföndernden Stoffe, die bei zweckmäßiger Vereinigung mit bisheriger Gareförderung eine Dauergare in Aussicht stellen, kommen da in Frage. Natürlich ist nicht alsbald mit einer etwa mehrere Jahre unter normalen, mitteleuropäischen Klimabedingungen umfassenden Dauergare zu rechnen. Auch auf anderen Gebieten führten weite Wege zum Erfolg. Aber Schritt für Schritt muß sich, davon bin ich fest überzeugt, eine immer weitere Verlängerung der verschiedenartig erreichten Bodengare erzielen lassen. Kennen wir doch auch in der Natur recht dauerhafte, der landwirtschaftlichen Gare zumindest verwandte Bodenzustände. Hierüber mag einmal bei späterer Gelegenheit gesprochen werden; zunächst ist noch über die oben angeführten Bodenmängel, wie unzureichenden Wasserhaushalt, Nährstoffauswaschung und Bodenerosion aller Art, das Nötige zu sagen:

II. Unzureichender Wasserhaushalt und seine Verbesserung durch Bodengare.

Unzureichender Wasserhaushalt ist einmal bei leichten Sandböden und kiesigen Äckern häufig, aber weiter der Regenverteilung entsprechend und ebenfalls je nach den Untergrundverhältnissen auch bei besseren Ländereien zu finden, zumal wenn bei der Bewirtschaftung nicht ausreichend auf zweckmäßige Wasserregelung Rücksicht genommen wird. Über seine Untersuchung kann hier des verfügbaren Raumes halber nicht weiter gesprochen werden, dieselbe ist auch höchstens hinsichtlich der Bezugnahme auf Bodengewicht, wie es bei baulichen und manchen anderen Bodenuntersuchungen üblich ist[56]), oder auf Bodenvolum, wie es Untersuchung von Moorboden wohl grundsätzlich fordert, und wie es bei Untersuchungen landwirtschaftlichen Mineralbodens verschieden, je nach den Umständen, zu beurteilen sein dürfte[57]), etwa strittig. In den letzten Jahren hat man sich der Fragen des Wasserhaushaltes im Erdreich durch den Versuch stärker angenommen, ohne freilich hierbei besonders den Zusammenhängen zwischen Bodenstruktur und Erhaltung der Feuchtigkeit bisher stärker haben nachgehen zu können, zumal was die Herausarbeitung sicherer Gesetzmäßigkeiten anbelangt. Doch dürfte dies nur eine Frage der Zeit und der Anzahl und Ausdehnung der Untersuchungen sein. Es kann aber bereits jetzt keinem Zweifel unterliegen, daß einmal Zuführung von Bodenkolloiden, zumal solcher organischer Art, etwa durch Stalldünger, Gründüngung und ähnliche Stoffe, besonders bei leichteren Böden[58]), und dann wieder Herbeiführung einer möglichst dauerhaften und tiefer in den Boden hineinreichenden Gare entscheidend für die jeweils mögliche Verbesserung der Wasserhaltung sein wird. Dabei wird man über die Wasserhaltung, so der verschiedenen Bodenkolloide[59]) wie der durch sie

[56]) K. Terzaghi, Erdbaumechanik (Leipzig und Wien 1925), 14; A. Scheidig, Der Löß (Dresden und Leipzig 1924), 96.

[57]) W. Freckmann und H. Baumann, Bodenkunde und Pflanzenernährung 2 (Berlin 1937), 136.

[58]) P. Ehrenberg, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B 13 (Berlin 1934), 416.

[59]) P. Szigeti, Kolloid-Beih. 38 (Dresden und Leipzig 1933), z. B. 154, 162 usw.

bedingten Strukturformen und damit auch der Gare, gewiß noch mancherlei zu lernen haben. Die gute Wirkung starker, haltbarer Ausflockung der Bodenkolloide ist aber zweifellos. Mit anderen Worten, es kommt auch hier wieder ganz besonders auf Erzielung guter und dauerhafter Gare an, zumal da ja bei leichten Böden eine Gareerzielung überhaupt an Zufuhr organischer Bodenkolloide gebunden ist, während anorganische Kolloide zumeist nicht in wirkungsvoller Menge dem Erdreich beigefügt werden können, da die erforderliche Arbeitsleistung zu groß wird, von anderen Hindernissen, wie Fehlen geeigneten, etwa schweren Tonbodens, abgesehen. Daß durch Bindung guter Garekrümel das Wasser besser im Erdreich festgehalten wird und nicht ohne weiteres der Schwerkraft folgend nach unten sinkt, legt der ungenannte Verfasser des Heftes 70 des Reichskuratoriums für Technik in der Landwirtschaft über bessere Bodenbearbeitung dar, ohne daß hier näher auf das von ihm angestrebte Ziel seiner Darlegung zustimmend eingegangen werden soll[60]). W. v. Nitsch stellt diese Verhältnisse so dar, daß er sagt: Bei Boden in Krümelstruktur führten Differenzen im Wassergehalt nicht bis zum vollen Ausgleich der dynamischen Unterschiede, weil die Krümel das Wasser in ihrem Innern stark festhalten. An die Nachbarkrümel, mit denen sie nur in sehr loser Verbindung stehen, wird das Wasser nur unter ganz bestimmten, günstigen Bedingungen weitergegeben. So gleicht also Boden in Krümelstruktur einem wohlgeordneten Magazin von Wasserbehältern, die zwar gleichzeitig gefüllt, aber nur einzeln geleert werden können[61]). — Weiter muß auch die Wasserverdunstung aus in Garekrümeln liegenden Schichten vergleichsweise gering sein, da eine Emporleitung von Wasser nur an den wenigen Berührungspunkten der groben Krümel in Frage kommt, während sonst größere Hohlräume den Aufstieg flüssigen Wassers zumeist verhindern. Ohne daß damit nun anderen Bedingungen für guten Wasserhaushalt des Erdreichs keine Berücksichtigung gezollt werden sollte, ist eine möglichst weit in die Tiefe reichende und voll ausgebildete Bodengare als ganz besonders wichtig dafür zu bezeichnen.

III. Nährstoffauswaschung und ihre Verbesserung durch Bodengare.

Es liegt schon aus dem soeben Gesagten nahe, daß auch die Nährstoffauswaschung bei garem Erdreich nicht so stark vor sich gehen kann wie sonst, da zur Weiterleitung von rasch hinzuströmender Flüssigkeit, etwa der Niederschläge, die weiten, größeren Hohlräume im Boden zur Verfügung stehen, ohne daß dadurch alsbald der Inhalt der eigentlichen Krümel an Feuchtigkeit und darin gelösten Salzen berührt werden muß. Dazu kommt, daß mit steigender Entwicklung und Ausflockung der Bodenkolloide durch die Ionen der zumeist als Pflanzennährstoffe wichtigen Elektrolyte diese festgehalten und nicht so leicht fortgespült werden. Schon in seinen ersten Arbeiten wies Wiegner hierauf hin: Kommt der mit Basen angereicherte Boden plötzlich mit einer großen Wassermenge in Berührung, so setzt der Basenaustausch aus. Es tritt ein ganz neues Phänomen in den Vordergrund, das die Kationen sehr stark festhalten läßt. Eine Auswaschung der Basen durch reines Wasser ist im Boden sehr schwierig[62]). Ganz entsprechend stellte er fest, daß sehr verdünnte Lösungen im Boden ihren Gehalt an gelösten, pflanzenwichtigen Basenanteilen im Verhältnis weitgehend festlegen werden[63]). Solche verdünnten Lösungen spielen aber für Auswaschungsvorgänge im Erdreich die wesentliche Rolle. Neuere Adsorptions- und Austausch-Untersuchungen haben sowohl nach der Seite einer Verminderung der Festlegung von Pflanzennährstoffen[64, 65, 66, 67, 68, 69]) wie einer Steigerung derselben manches wichtige Material gebracht[70, 71, 72, 73]). Eine Verbindung dieser Teile[74]) zu einer mit Erfolg weiter zu bearbeitenden Vorstellung von der Bodengare fehlt aber leider bisher[75]) und wird, wie ich schon vor langen Jahren vermuten konnte, einmal wohl Krümelbildung und Adsorption auch nach der hier in Frage kommenden Richtung in engsten Beziehungen zeigen. — Freilich werden die adsorptiv wirk-

[60]) Bessere Bodenbearbeitung, Heft 70 (Berlin 1937) der R. K. T. L.-Schriften, 38.
[61]) W. v. Nitsch, R. K. T. L.-Schriften 41 (Berlin 1933), 92/3.
[62]) G. Wiegner, J. Landw. 60 (Berlin 1912), 219.
[63]) Ebenda.
[64]) K. Nehring und A. Keller, Kolloid-Beih. 37 (Dresden und Leipzig 1933), 293.
[65]) P. Szigeti, ebenda 38, 99.
[66]) H. Zadmard, ebenda 49, 315 (1939).
[67]) E. Ungerer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bondenkunde Abt. A 29 (Berlin 1933), 38.
[68]) St. Kühn, Bodenkunde und Pflanzenernährung 6 (Berlin 1938), 7.
[69]) I. Möller, Kolloid-Beih. 46 (Dresden und Leipzig 1937), 1, zumal 52 u. f.
[70]) A. Földvári, Kolloid-Beih. 44 (Dresden und Leipzig 1936), 125.
[71]) P. Schachtschabel, Kolloid-Beih. 51 (Dresden und Leipzig 1940), 199.
[72]) H. Zadmard, a. a. O.
[73]) W. Laatsch, Bodenkunde und Pflanzenernährung 23 (Berlin 1941), 17.
[74]) C. La Rotonda, Kolloid-Beih. 35 (Dresden und Leipzig), 413.
[75]) J. W. v. Goethe, Faust 1 (Berlin 1870), 62.

samen Bodenbestandteile, eben die Bodenkolloide, und zumal in ihrer durch geeignete, meist mehrwertige Ionen ausgeflockten Form, nicht unbegrenzt gegen Auswaschungsvorgänge widerstandsfähig sein. Hier wird Weiterausbau der bisherigen Vorstellungen über die vorübergehende, die lockere und die feste Bindung der Bodenkrümel auf experimenteller Grundlage nützlich sein können[76]). — Ob und wieweit dabei die Angaben von W. v. Nitzsch und W. Czeratzki heranzuziehen sind[77]), bleibe dahingestellt. Je nachdem sich die derart entstandenen Teilchenvielheiten dann eng aneinanderlagern oder sich mit weiten Zwischenräumen zusammenheften, wird sich Grob- oder Feinstruktur ausbilden, wobei dann Garestruktur entsteht, wenn sich die in Grobstruktur befindlichen Teilchen durch Zwischenlagerung von Salzen usw. vereinigen und in ihren Berührungspunkten aneinander haften. Teilchen in Feinstruktur und Einzelteilchen führen ebenso durch Zwischenlagerung zur Krustenbildung. Man kann ohne weiteres den Schluß ziehen, daß wesentlich durch feste Bindung geschaffene Gare[78]) bei Auswaschungsvorgängen haltbar genug bleiben wird, um dann wirklich für längere Zeit der Auswaschung Widerstand zu leisten. Aber zur Zeit werden derartige feste Bindungen der Bodenteilchen für die Gare wahrscheinlich nur zu geringem Teil, vielleicht häufig auch gar nicht erreicht. So ist denn auch gegen die Nährstoffauswaschung aus dem Erdreich eine möglichst weitgehende Bodengare zwar erwünscht, aber zumeist trotz dahingehender Bemühung nicht voll erreicht, zumal nach der erwünschten Haltbarkeit und in tieferen Bodenschichten nicht.

IV. Bodenerosion und ihre Bekämpfung durch Bodengare.

Als letzten der stark hervortretenden und schwer zu bekämpfenden Mängel am Erdboden nannte ich die Bodenerosion[79]). Wir verstehen darunter die abtragende Wirkung von Wasser und Wind in Vereinigung mit der Schwerkraft, durch die teils die Bodenoberfläche, wie etwa bei einem Apfel die Schale, allmählich im Laufe der Jahre abgeschält und teils durch die Luft, beziehungsweise in Niederschlagswässern und Tauwässern in die Wasserläufe, fortgeführt wird, teils im Windschutz bzw. in Senken und Niederungen liegen bleibt, so weit nicht gröbere und schwerere Teilchen schon früher liegen gelassen werden. Dazu furcht das abfließende Wasser den Acker zum Teil mit Rinnen und Runsen, die sich bis zu schluchtenartigen Vertiefungen steigern können. Abgesehen davon, daß unter Umständen solcher Bodenabtrag auch unterirdisch, zumal in Lößgebieten, vor sich gehen kann, wird schleichend und ganz allmählich noch durch jeden etwas merklichen Niederschlag auf dem Ackerland eine Saigerung, eine Sortierung der feinen, gröberen und gröbsten Bodenteilchen von in den Solzustand übergehenden Bodenkolloiden erfolgen, zumal wenn die Bindungen der Krümel wenig dauerhaft sind. So reichern sich diese Bodenbestandteile je nach der geländemäßigen Ausformung der Ackeroberfläche an einzelnen Stellen stärker an, hier gröbere Sande, dort Feinteilchen; soweit diese nicht vom Wasser in die tieferen Schichten des Erdreichs bei seinem Versinken mitgenommen werden, oder bis in die Vorfluter gelangen und damit dem Acker verloren sind. Da mit der Feinerde zugleich wesentlich die Pflanzennährstoffe, Bodenkolloide, Humus und andere Wertbestandteile des Erdreichs zu wandern beginnen, ist der Schaden der nassen Bodenerosion im Laufe der Jahrzehnte und Jahrhunderte ein überaus großer. Das gilt natürlich in trockneren, windreichen Lagen in gleicher Weise vom Bodenabtrag durch Wind.

Obwohl Schutz des Bodens durch möglichst ganzjährig gute Deckung gewährende Pflanzen die beste Vorbeugung ist und an Stellen mit starkem Gefälle und zumal dort, wo das Gelände größere Wasserabflüsse zusammenfaßt, gar nicht entbehrt werden kann, läßt sich dies häufig mit einem geordneten, landwirtschaftlichen Betriebe nur schwer vereinigen[80]). Daher gilt es, das Erdreich dergestalt zu beeinflussen, daß es auch ohne besonderen Schutz über so gutes und dauerhaftes Krümelgefüge verfügt, daß bei mäßigen Niederschlägen volle Sicherheit gegen Erosionsschäden geboten ist, und bei stärkeren Gefahren wenigstens die Benachteiligung sich in erträglichen Grenzen hält. Hier ist es wieder

[76]) P. Ehrenberg, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **19** (Berlin 1931), 57.

[77]) W. v. Nitzsch und W. Czeratzki, Bodenkunde und Pflanzenernährung **18** (Berlin 1940), 1, zumal 24 u. f., 33 u. f., 41 u. f.

[78]) P. Ehrenberg, ebenda, 79.

[79]) J. Hazard, Landw. Jb. **29** (Berlin 1900), 832. H. Kuron, Mittlg. Reichsverb. Dtsch. Wasserwirtsch. **45** (Berlin-Steglitz 1938), 1, Schrifttum S. 16; derselbe, Bodenkunde und Pflanzenernährung **21/22** (Berlin 1940), 181, Schrifttum dort letzte Seite. R. Hansen, Forschungsdienst **11** (Neudamm und Berlin 1941), 191, Schrifttum 200/1. H. Kuron, Kulturtechniker **44** (Berlin 1941), Sonderdruck, 1, letzte Seite Schrifttum. P. Ehrenberg, ebenda **43**, 67 (1940); derselbe, ebenda **44**, 121 (1941). H. Athenstädt, ebenda, 141, 191. P. Ehrenberg, Deutsche Wasserwirtschaft **37** (München 1942), 213.

[80]) P. Ehrenberg, Forschungsdienst **12** (Neudamm-Berlin 1941), 369.

eine weitgehende und tunlichst dauerhafte Bodengare, die als wesentlicher Helfer einzutreten vermag. Ganz besonders die Dauerhaftigkeit würde gewaltige Schutzwirkungen in Aussicht stellen, wenn auch natürlich mit der Zeit ein Abbau unvermeidlich sein dürfte. Bedenken wir, daß nach neuen Anschauungen gerade die Bodenerosion eine wesentliche Ursache dafür abgibt, daß trotz jahrhundertelanger Mühe und Fürsorge des Bauern der Erdboden nur sehr zögernd günstigere Eigenschaften annimmt, und diese oft nur zu bald wieder verliert, so muß die Ermöglichung einer besonders hoch entwickelten und haltbaren Bodengare im Kampf gegen die Bodenerosion als ganz besonders wichtig eingeschätzt werden.

B. Stärkere und länger andauernde Bodengare ein wesentliches Heilmittel gegen die genannten Bodenschäden.

Wir erkennen somit, daß wenigstens ein sehr erheblicher Anteil der uns heute bedrängenden und schwer zu bekämpfenden Nachteile unseres Ackerbodens auf dem Wege der Erzielung wesentlich stärker ausgesprochener und zumal länger andauernder Bodengare auf unseren Ländereien zu verbessern sein würde. Wir würden dadurch einen Vorteil zu erzielen vermögen, der gewiß nicht geringer sich darstellen müßte, als seinerzeit der nützliche Umschwung, den die Anwendung der Handelsdüngemittel seit der Zeit J. v. Liebig's allmählich anbahnte. Bedenken wir, daß allein für Getreide die Erträge in den letzten 50 Jahren wesentlich durch Anwendung der Handelsdüngemittel*) um etwa 80 vom Hundert gesteigert worden sind, für Kartoffeln um 100 vom Hundert[81]), so muß einleuchten, wie überaus wertvoll es für unser Volk sein würde, in absehbarer Zeit eine weitere ähnliche Förderung unserer landwirtschaftlichen Erträge zu erzielen und gleichzeitig dabei die Dauerhaftigkeit dieses Erfolges durch gründliche Bekämpfung der Schäden der Bodenerosion usw. zu sichern.

Bei aller Wertschätzung der in den letzten etwa 20 Jahren erreichten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der gesamten Landwirtschaftswissenschaften können diese nicht annähernd an solche Möglichkeiten und Aussichten heranreichen, wenn man auch der Forschung dieser Zeit zugute halten muß, daß sie durch viele zeitbedingte Nöte gehemmt und infolge des Zwanges, irrtümliche Anschauungen in zahlreichen Fällen zu bekämpfen und abzuwehren, zersplittert war. Die wissenschaftliche Durcharbeitung der Bodengare auf breiter Grundlage und ihre derart gewiß zu erreichende Klärung muß daher für die kommenden Arbeitsjahre als besonders vordringlich erachtet werden.

Ia. Möglichkeiten zur Erreichung dieses Ziels.

Das ist indes nicht durch die Aufstellung einer solchen Meinungsäußerung zu erreichen, die vermutlich nicht einmal überall Zustimmung finden wird. (Man kann schwer aus seiner alten Haut heraus.) Auch würden erheblichere Forschungsmittel und Hilfskräfte nur dort mit Vorteil einzusetzen sein, wo sich für derartige Forschungsarbeiten ausreichend auf dem Gebiet kolloidchemischer Forschung überhaupt und zumal der Bearbeitung des Erdreichs nach dieser Richtung hin vorgebildete, jüngere Institutsleiter finden.

Ich erinnere aber daran, daß um die Jahrhundertwende die Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft, die in so vieler Hinsicht sich segensreich betätigte, als damals die Bodenbakteriologie große Wichtigkeit zu gewinnen schien, eine Anzahl vielversprechender, junger Diplomlandwirte und Agrikulturchemiker auf ihre Kosten in namhaften bakteriologischen bzw. hygienischen Instituten in diesem Forschungsgebiet bis zu der Möglichkeit selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten ausbilden ließ. Weshalb sollte man nicht jetzt von Staats wegen den gleichen Weg gehen und etwa ein Dutzend tüchtiger junger Landwirtschaftler aus den verschiedenen in Frage kommenden Sondergebieten unseres Faches in bestbekannten Forschungsanstalten für Kolloidchemie einige Jahre lang so gut und sorgenfrei, als es eine wirkliche Hingabe an eine neue Aufgabe erfordert, bis zur Fähigkeit einwandfreien, wissenschaftlichen Arbeitens vorbilden lassen? Dann wird ja wohl auch die Möglichkeit herannahen, endlich das noch immer in deutschen Landen fehlende Forschungsinstitut für Boden und Bodenbearbeitung zu schaffen. Eine Anstalt, in der, ohne zusätzliche Aufgaben, wie sie die Universitätsinstitute für Acker- und Pflanzenbau in Gestalt eben des gesamten Pflanzenbaues, der Pflanzenzüchtung, der Versuchsgutleitung, der Agrarmeteorologie, der Ent- und Bewässerungsfragen, Pflanzenkrankheiten, auch nicht selten der Düngung, der Bodenkunde und dergleichen, teils freiwillig auf sich genommen, teils notgedrungen mit

*) Natürlich kommt noch Verbesserung des Saatguts, des Pflanzenschutzes, der Anbauverfahren, der Bodenbearbeitung, Pflege und Ernte und manches andere in wechselndem Umfange als Ursache in Betracht. Die voranstehende Leistung der Handelsdüngemittel kann indes nicht bestritten werden.

[81]) O. Lemmermann, Die Agrikulturchemie und ihre Bedeutung in der Volksernährung (Braunschweig 1940), 40.

berücksichtigt haben, nun ausschließlich der Forschung und Lehre vom Bau des Ackers, von den Umwandlungen des Kulturbodens unter dem Einfluß neuzeitlicher Landwirtschaft und ihren anzustrebenden Verbesserungen gelebt würde.

Ib. Bisher ausgebliebene Erfolge.

Natürlich ist hieran nur schlecht zu denken, wenn nicht zuerst ein neues Geschlecht für kolloidchemische Arbeit wirklich geeigneter, jüngerer Kräfte bestens vorgebildet ist, aus dem die geeignetsten für die neue, große Aufgabe ausgewählt werden können. Denn leicht sind die Fragen nicht zu lösen, welche eine solche Forschungsanstalt erwarten. Schon einmal, 1916, wurde dieser Gedanke in Deutschland erwogen und stand nicht weit von seiner Erfüllung[82]), als das unglückliche Ende des Weltkrieges alle derartigen Hoffnungen brach. Aber auch die von G. Wiegner in Zürich begründete Forschungsstätte für landwirtschaftliche Kolloidchemie gab nach dieser Richtung unserer Landwirtschaft nicht alles, was man vielleicht zuerst von ihr erwartet hatte. G. Wiegner, dessen große Bedeutung für die theoretische Weiterentwicklung dieses Wissenszweiges dadurch gewiß nicht herabgesetzt wird, stand der landwirtschaftlichen Bodenbearbeitung zu fern, als daß er Neigung und wohl auch Möglichkeit gefunden hätte, Fragen wie die Bodengare zum Zielpunkt jahrzehntelanger Arbeit zu machen, wie solches für einen Erfolg unerläßlich gewesen wäre. Daß durch Wiegner und dessen Nachfolger H. Pallmann das kolloidchemische Verhalten bodenkundlich wichtiger Systeme weiter erfolgreich verfolgt wurde und wird, ist natürlich durchaus als wichtige Forschung in der Richtung bodenkundlicher Erkenntnis zu werten, wie so manch andere Arbeit des Schrifttums. Diese Untersuchungen liegen aber nur fern in der hier als erstrebenswert gekennzeichneten Richtung[83]). Für die Erkenntnis kolloidchemischer Umsetzungen im Ackerlande als nicht weniger bedeutungsvoll sind die Arbeiten von S. E. Mattson zu nennen, die mit Untersuchungen über Bodenkolloide und auch die hier wichtige Festigkeit ihrer Flocken begannen und über verschiedene Arbeiten zu der noch nicht abgeschlossenen Reihe von Untersuchungen hinsichtlich der Gesetze über das Kolloidverhalten des Bodens führten. Diese Reihe von Arbeiten ist[84]) wohl das Wichtigste, was in Erforschung der Gesetzmäßigkeiten kolloider Art im Boden bisher veröffentlicht wurde. Aber zu dem hier erwünschten Ziele haben sie bisher auch nicht geführt, wenn sie auch nach vielen Richtungen hin klärend wirkten. Den derzeitigen Standpunkt der Lage kennzeichnet wohl auch mit Berücksichtigung der russischen Forschungen von K. K. Gedroiz[85]) beginnend bis u. a. zu denen von D. I. Sideri in Woronesch[86]) und den eigenen A. Th. Tyulin, wenn er sagt: „Die Forschung über die Bodenkolloide hat während der letzten Jahre beachtliche Ergebnisse gezeitigt. Dennoch ist die praktische Ausnutzung derselben noch immer eine sehr eng begrenzte“[87]).

Denn auch in Rußland meines Wissens von Tyulin in der Richtung einer künstlich zu verbessernden oder Dauergare unternommene Versuche haben noch keine Früchte reifen lassen können. Sie erhärten nur, daß die grundlegende Bedeutung der vorliegenden Aufgaben auch anderen Ortes erkannt wird.

Ic. Mögliche Arbeitsvorwürfe.

Wir wissen, daß besondere Bedingungen auf der Schwarzerde und auch unter anderen Umständen[88]) an die Gare, und zwar an eine wirkliche Dauergare des Bodens, sich annähernde Krümelstrukturen ausbilden und lange Zeit beständig bleiben lassen. Hier wird es möglich sein, die Ansätze für Erfolg einer Garebehandlung mit geeigneten Chemikalien zwecks Hervorrufung kolloider Bindungen in Erdreich zu finden. Indes müssen wir von der hier und da geäußerten Anschauung fernbleiben, als wenn die natürliche Bodenstruktur gewissermaßen ein anzustrebender Höchstzustand wäre, dem wir nahezukommen

---

[82]) P. Ehrenberg, Festschrift für Theodor Steinkopff zum 70. Geburtstag, Dresden, 26. 5. 1940, 11—14, zumal 13 (nicht im Handel).

[83]) H. Jenny, Kolloid-Beih. **23** (Dresden und Leipzig 1926), 428. G. Wiegner und K. W. Muller, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **14**, 321 (1929). A. Renold, Kolloid-Beih. **43**, 1 (1935). P. Szigeti, a. a. O. Weiß, Diss. E. T. H. (Zürich 1932). G. Wiegner, Transact. 3. intern. Congr. Soil Sci. **3**, 5 (1936). E. Graf, Kolloid-Beih. **46**, 229 (1937). N. Cernescu, Anuarul inst. geol. Romaniei **16**, 1 (1931). O. Bottini, Kolloid-Z. **78**, 68; **80**, 56 (1937). H. Pallmann, Bodenkdl. Forschg. **6**, 21 (1938). Zadmard, a. a. O.

[84]) S. Mattson, Kolloid-Beih. **14** (Dresden und Leipzig 1921), 227; derselbe, Soil Sci. **25** (New Brunswick, New Jersey 1928), 288; derselbe, ebenda **28**, 179 (1929), erste Arbeit; derselbe ebenda **44**, 151 (1937), bisher letzte Arbeit.

[85]) Zusammengefaßt: Kolloid-Beih. **33** (Dresden und Leipzig 1931), 315.

[86]) D. I. Sideri, Soil Sci. **41** (New Brunswick, New Jersey 1936), 131; derselbe, ebenda **42** 461; derselbe, ebenda **43**, 43 (1937); derselbe, ebenda **46**, 129 (1938).

[87]) A. Th. Tyulin, Soil Sci. **45** (New Brunswick, New Jersey 1938), 355.

[88]) Z. B. M. Whitney, USA. Department Agricult., Wheater Bureau, Bull. **4**, 45 (1892).

suchen müßten[89]). Ganz abgesehen davon, daß hier ein Irrtum vorliegt, und wir das Gegenteil nicht selten bei Vertretern der Landwirtschaft hervorgehoben finden können[90]), ebenso bei Forstwirten[91]), sollte man sich hüten, im Anschluß an meist unklare, naturphilosophische Anschauungen das „natürliche Sein", hier des Erdbodens, als das Vollkommene hinzustellen. Wir alle, die wir dafür tätig sind, dem Menschen und zumal dem Angehörigen unseres Volkes die Lebensverhältnisse hinieden zu verbessern, müssen uns darüber klar sein, daß das nur dadurch geschehen kann, daß wir das natürliche Gleichgewicht und Sein ändernd beeinflussen und mehr oder weniger beseitigen. Die ganze Verbreitung und Herrschaft des Menschen, die Ausrottung der schädlichen wilden Tiere, der Seuchen, soweit es sich um unser Heimatland handelt, sind Beseitigungen des Gleichgewichts der Natur und schon für die Benutzung unserer Häuser und Heizanlagen, unsere neuzeitliche Lebensmittelversorgung, unseren Ackerbau und Viehzucht, die Beseitigung der übergroßen Kindersterblichkeit wie für jede Sozialmaßnahme gilt das gleiche.

Wohl strebt unsere Bodenbearbeitung und auch die Gare in gewisser Weise danach, dem Ackerboden eine Art Steppencharakter zu erteilen[92]), weil die Getreidepflanzen, Kinder der Steppe, nun einmal unsere hervorragende Brotfrucht seit Jahrtausenden sind, obwohl für die Volksernährung die Kartoffel für Mitteleuropa, wie etwa für Eireann, ihnen starken Wettbewerb macht. Aber auch die bevorzugten, vorzügliche und dauerhafte Krümelstruktur zeigenden Schwarzerden, etwa der Ukraine, besitzen ihre guten Eigenschaften nur unter ihrem zugehörigen Klima und gehen z. B. in der Übergangszone unter dem Einfluß einer mehr humiden Witterung schon in weniger günstige Formen über[93]). Was uns als Ziel vorschweben muß, ist nicht etwa Nachahmung der Natur, da eben unter unseren mitteleuropäischen Verhältnissen dieselbe nie die für unsere Landwirtschaft zu erstrebende hervorragende Dauergare ausgebildet hat[94]) und daher selbst auch nicht ausbilden wird. Wir haben das Ziel zu erreichen, trotz der vielfach hemmenden Klima- und sonstigen Wirkungen unserer geographischen und Bevölkerungslage eine langwährende und unter unseren Wirtschaftsbedingungen nicht zu schwierig wieder herzustellende Gare den Landmann zu lehren. Dazu werden wir der Natur ihre Geheimnisse zwar ablauschen, aber dieselben dann in ihren Zusammenhängen erkannt und unserem Bedürfnis angepaßt, ebenso nutzbringend verwenden müssen, wie das schon in zahllosen anderen Fällen dem menschlichen Forschergeist gelungen ist. Also nicht Anpassung des Ackerbodens an die Natur, sondern Beherrschung der Natur zum Zweck verbesserter landwirtschaftlicher Bodenkultur. Noch sind wir für unser hier behandeltes Gebiet davon weit entfernt, aber noch ist auch um den Erfolg erst recht wenig gerungen worden, weil zum guten Teil die unentbehrliche Förderung fehlte, und weil die Zeit wohl auch erst reifen mußte, um dieselbe und auch den rechten Weg zu ermöglichen. Während fast auf jedem anderen Gebiete der angewandten Wissenschaften jetzt große Summen für bevorzugte Heranbildung geeigneten Nachwuchses, für bestimmte Forschungszwecke, für Preisaufgaben und Einrichtung großzügig unterstützter Forschungsstellen von Bergbau, Industrie, Handel, sogar von staatlichen Anstalten wie Bahn und Post, zur Verfügung gestellt werden, bleibt solches für wichtigste landwirtschaftliche Ziele in nur etwas größerem Ausmaße anscheinend unmöglich. Die Landwirtschaft selbst kann im Gegensatz zu den anderen Stellen aus ihren kaum zur Aufrechterhaltung des Betriebes ausreichenden Einnahmen nicht ihrerseits Fürsorge treffen. Rechnet man doch öffentlich damit, daß alljährlich während der letzten Friedensjahre im Vaterlande vier Milliarden Mark der Landwirtschaft gegenüber den Einkünften der anderen wesentlichen Betätigungskreise zu wenig zuflossen.

So möchte es scheinen, als wenn allmählich der Tag für großzügiges Handeln in der hier behandelten Richtung gekommen sein könnte, nachdem F. Schulze vor 76 Jahren und der Schreiber dieser Zeilen vor 34 Jahren sich noch darüber täuschten. Möge leitende Weisheit es verhüten, daß vielleicht erst ein ganzes Jahrhundert und mehr vergehen muß, bevor F. Schulze's Erwartungen dazu führen, daß unserem Volke der Nahrungsspielraum in umfangreichster Weise gerade in der engeren Heimat sich weitet!

[89]) Bessere Bodenbearbeitung (ohne Autor), a. a. O., 8.

[90]) Th. Roemer, Handbuch der Landwirtschaft 2, 211. So auch O. Tornau, a. a. a. O., 95.

[91]) R. Lang, Forstwiss. Zbl. 53, 109 (1931).

[92]) H. Stremme in E. Blanck's Handbuch der Bodenlehre 3 (Berlin 1930), 120.

[93]) A. Stebutt, Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde (Berlin 1930), 475. So auch O. Heuser, a. a. O. 8, 14 (1931).

[94]) O. Tornau, a. a. O., 95.

Kolloidchemie und Photographie.

*Von Lüppo-Cramer (Jena).**) (Eingegangen am 1. Juni 1942)

Schon im ersten Bande dieser Zeitschrift konnte ich auf eine große Fülle von Material hinweisen, das die enge Verbundenheit der Vorgänge in den photographischen Schichten mit der Kolloidchemie zeigte. Man kann auch heute, wo der erste Enthusiasmus sich gelegt hat, noch ohne Übertreibung behaupten, daß die kolloidchemischen Vorgänge in den Photoschichten von so überragender Bedeutung sind, daß ihnen gegenüber die rein chemischen Reaktionen oft ganz in den Hintergrund treten. Naturgemäß sind seitdem aber auch zahlreiche neue Beziehungen der beiden Fächer zueinander bekannt geworden und an manchen Punkten ist wohl auch eine gewisse Wandlung der Anschauungen eingetreten.

Es kann nicht die Aufgabe dieses kurzen Referates sein, hier auf Einzelheiten näher einzugehen, auch sollen die Ergebnisse, die sich in den älteren zusammenfassenden Schriften des Verfassers vorfinden, zugunsten neuen Materials hier unerörtert bleiben. Der interessierte Leser findet die experimentellen Resultate der jahrzehntelangen Arbeiten des Verfassers bis zum Jahre 1927 in Eder's Handbuch Bd. II, 1 (Halle 1927) übersichtlich zusammengestellt. Die darauffolgenden Arbeiten finden sich zum wichtigsten Teile in den späteren Bänden der Kolloid-Zeitschrift, teils im Original, teils in dort zusammengefaßten größeren Referaten. Die neueren Untersuchungen über die Rolle der Schutzkolloide in der Photographie (Kolloid-Z. **78**, 343, 1937), die Befunde an schutzkolloidfreien Bromsilberschichten (Kolloid-Z. **79**, 215, 1937) und über Korngröße und Lichtempfindlichkeit (Kolloid-Z. **80**, 215, 1937) haben hier die Verhältnisse wohl in der Hauptsache geklärt und gezeigt, daß die Dinge hier doch wohl noch verwickelter liegen, als man früher meistens annahm. Auf Einzelheiten kann wie hier überall nicht eingegangen werden. Daß die Bedeutung der schon bei der Herstellung der Emulsionen eine ausschlaggebende Rolle spielenden Keime von Silber und Silbersulfid (aus der Gelatine) für die photographische Lichtempfindlichkeit wieder weitgend von dem Dispersitätsgrade des Bromsilbers und ihrer eigenen Größe abhängt, ist ein weiterer komplizierender Faktor.

Die Bedeutung der Keimisolierung und der Kornisolierung besprach ich in Kolloid-Z. **78**, 99, (1937). Auch Sensibilisierung und Desensibilisierung hängen weitgehend von der Dispersität des Bromsilbers ab und liefern teilweise oft paradoxe Einzelerscheinungen (Capriblau-Effekt) (Kolloid-Z. **84**, 339, 1938), die erneut zu erörtern nicht der Platz ist.

Die von verschiedenen Autoren versuchten Bestrebungen, die Solarisations-Erscheinungen dadurch zu erklären, daß hier kein eigentlicher photochemischer Prozeß ausschlaggebend sei, sondern daß es sich hier um einen Entwicklungs-Vorgang handele, derart, daß die bei starken Belichtungen entstehenden größeren Keime eine geringere Auslösungsfähigkeit bei der Entwicklung besäßen als die zahlreicheren kleineren Teilchen des noch latenten Bildes, wurden vom Verfasser in zahlreichen Untersuchungen ad absurdum geführt. Ausgehend von den klarer liegenden Verhältnissen beim Jodsilber (vgl. Kolloid-Z. **94**, 184; **97**, 198, 1941), konnte ich in einer zusammenfassenden Arbeit: „Die Bedeutung der Keimgröße für die Umkehrungserscheinungen" (Phot. Industrie **39**, 171, 1941) zeigen, daß die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als sie die sog. „Koagulations-Theorie" der Solarisation voraussetzt. Es unterliegen nämlich in Wirklichkeit gerade die kleineren Keime eben infolge der Regression den Umkehrungsvorgängen aller Art viel leichter als die größeren. Die alte, schon von Abney stammende Regressionstheorie (Oxydationstheorie) der Solarisation wurde vor einigen Jahren auch in einer Abhandlung in der Kolloid-Z. **70**, 261 (1935) von W. Kuhn und G. Erdös vertreten, die sich ganz meiner Auffassung anschließen.

Über anomale Adsorptionen bei photographischen Vorgängen berichtete ich eingehend in Kolloid-Z. **83**, 322 (1938).

*) *Die ersten Originalbeiträge von Lüppo-Cramer über Kolloidchemie und Photographie erschienen in Band 1 der Kolloid-Zeitschrift, 1906—1907, also vor 35—34 Jahren. — Schriftleitung.*

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala/Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Sedimentations- und Diffusionsmessungen am wasserlöslichen Polysaccharid aus Lärchenholz.

Von Hans Mosimann und The Svedberg) (Upsala/Schweden).*

(Eingegangen am 10. Juni 1942)

Einleitung.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Begleitstoffe der Zellulose in Holz untersuchten wir das Polysaccharid, das sich aus Lärchenholz in beträchtlicher Menge schon mit kaltem Wasser extrahieren läßt. Diese Substanz ist schon öfters studiert worden. Das erstemal wird sie wohl bei Trimble (1) erwähnt, der sie aber nicht weiter untersuchte. Eingehender befaßten sich dann Schorger und Smith (2) bei ihren systematischen Analysen von Hölzern mit ihr. Sie stellten fest, daß die wasserlösliche Substanz bei Western Larch (Larix occidentalis) ungefähr 18 Proz. vom Gewicht des Kernholzes ausmachte. Bei der Analyse der Hydrolysenprodukte fanden sie außer Galaktose auch eine gewisse Furfurolmenge, ohne das Vorhandensein einer Pentose nachweisen zu können. Sie glaubten daher, daß Galakturonsäure neben Galaktose vorhanden sei. Bei einer neuen Untersuchung durch Wise und Peterson (3) konnte doch Arabinose im Hydrolysat identifiziert werden, und die Zusammensetzung wurde zu 84,6 Proz. Anhydrogalaktose und 11,95 Proz. Anhydroarabinose angegeben. Wise, Hamer und Peterson (4) studierten später auch das aus Eastern Larch (Larix laricina) isolierbare Polysaccharid. Seine Menge betrug nur etwa 4 Proz. des Holzgewichtes, aber die Zusammensetzung war dieselbe wie bei Western Larch. Es wurde nicht untersucht, ob dieser Unterschied spezifisch oder von Wachstumsbedingungen oder Jahreszeit abhängig war. Von russischen Forschern (5) wurde Larix sibirica untersucht und dort ein Gehalt von 14 bis 15 Proz. Polysaccharid gefunden. Wise und Unkauf (6) fraktionierten das Polysaccharid, aber die Fraktionen hatten dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, was sie in ihrer Annahme bestärkte, daß Arabinose und Galaktose chemisch untereinander verbunden seien. Doch kam diese Ansicht wieder ins Wanken, als bei der Fraktionierung des Azetats Peterson, Barry, Wise und Unkauf (7) feststellten, daß in den Fraktionen die Kupferzahl, die spezifische Rotation und η_{sp}/c parallel mit dem Arabinosegehalt variierten. Dies deutet eher auf eine Mischung eines Arabans und eines Galaktans hin.

Husemann (8) führte Messungen des osmotischen Drucks nach der Steighöhenmethode und Viskositätsmessungen am Polysaccharid in Wasser und am Ester in organischen Lösungsmitteln aus. Das Polysaccharid hatte ein Molekulargewicht von 35000. Durch die Umsetzung zum Ester wurde festgelegt, daß diese Teilchengröße durch den chemischen Eingriff nicht verändert wird. Fraktionierte Azetate zeigten sinkende Molekulargewichte von der schwerst zur leichtest löslichen Fraktion, was auf Polydispersität der Substanz hindeutete. Der osmotische Druck und die spezifische Viskosität nahmen im untersuchten Konzentrationsintervall proportional mit der Konzentration zu. Dies deutet auf sphärische oder nahezu sphärische Molekülform hin.

Owens (9), der die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität ebenfalls untersuchte, stellte fest, daß die lineare Zunahme bis hinauf zu sechs Prozent erhalten bleibt. Er bestimmte auch das partielle spezifische Volumen, wofür er den Wert 0,65 fand.

Präparation.

Zur Isolierung der Substanz hielten wir uns an Husemann's Vorschrift. Da das ausgefällte Produkt rein weiß war, vermieden wir die ClO_2-Bleiche. Es zeigte sich nämlich, daß das Polysaccharid aus frisch gefälltem Lärchenholz weiß erhalten werden kann. Liegt das Holz dagegen einige Zeit, so bekommt man schwach braune Produkte. Wir konnten feststellen, daß sich die ClO_2-Bleiche auch durch Behandlung mit verdünnter schwefeliger Säure ersetzen läßt, ohne daß bei der ultrazentrifugalen Untersuchung eine Veränderung hätte bemerkt werden können. Die isolierte Menge betrug ungefähr 8 Proz. des Holzgewichts.

*) *The Svedberg begann bereits in Band 1 mit zwei Originalabhandlungen, also vor 36 Jahren, die Reihe seiner Veröffentlichungen in der Kolloid-Zeitschrift. — Schriftleitung.*

Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmte man die Sedimentationsgeschwindigkeit des Polysaccharids. Für alle experimentellen Einzelheiten, die die Ultrazentrifugenmethoden betreffen, sei auf die Monographie von Svedberg und Pedersen (10) verwiesen. Für die hier ausgeführten Versuche verwendete man eine Umdrehungsgeschwindigkeit von rund 60000 Umdrehungen per Minute. Dies entspricht einem mittleren Zentrifugalfeld von ca. 250000 g. Zur Registrierung des Sedimentationsverlaufes bediente man sich der Lamm'schen Skalenmethode (11). Zur Beleuchtung der Skala verwendete man die violette Hg-Linie ($\lambda = 436$ mμ).

In Fig. 1 sind vier zu verschiedenen Zeiten nach dem Beginn der Sedimentation aufgenommene Sedimentationsdiagramme wiedergegeben. Als Lösungsmittel verwendete man 0,2-m NaCl.

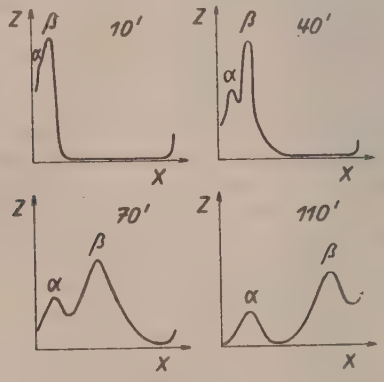


Fig. 1. Sedimentationsdiagramme des Lärchenholzpolysaccharids, aufgenommen 10, 40, 70 und 110 Minuten nach dem Erreichen der vollen Umdrehungszahl der Zentrifuge. Abszisse: Abstand von der Rotationsachse. Ordinate: Skalenstrichverschiebung.

Auf der Abszisse ist die Distanz vom Rotationszentrum aufgetragen. Das Rotationszentrum hat man sich links außerhalb der Zeichnung zu denken. Das in den Diagrammen wiedergegebene Stück Abszisse entspricht der Distanz vom Meniskus bis zum Boden der Zelle, in der die Sedimentation vor sich geht. Die Sedimentation erfolgt von links nach rechts. Als Ordinate ist die Skalenstrichverschiebung Z in μ aufgetragen. Die Skalenstrichverschiebung ist dem Konzentrationsgradienten an der betreffenden Stelle in der Zelle proportional. Die ausgezogene Kurve gibt also ein Bild über die Veränderung des Konzentrationsgradienten über die ganze Zelle. Weiter ist die zwischen der Kurve und der Abszissenachse eingeschlossene Fläche der Konzentration der Lösung proportional.

Die Diagramme geben das überraschende Resultat, daß die sedimentierende Substanz zwei wohldefinierte Komponenten verschiedenen Molekulargewichts enthält. Das Sedimentationsdiagramm ist im Prinzip ähnlich denen, wie man sie z. B. bei sogenannten paucidispersen Eiweißsystemen findet (12), nicht aber dem bei kontinuierlicher Molekulargrößenverteilung um ein Maximum, wie man sie bei Zellulosederivaten usw. antrifft. Die bei den früheren Untersuchungen festgestellte Polydispersität beruht also nicht auf der Uneinheitlichkeit einer einzigen Komponente, sondern es handelt sich hier um zwei Komponenten, von denen es sich zuerst zeigen muß, ob sie, jede für sich genommen, einheitlich oder uneinheitlich sind. Außer diesen Komponenten scheinen in unfraktionierten Produkten noch geringe Mengen einer hochmolekularen Verunreinigung vorhanden zu sein.

Wir bezeichnen in der Fortsetzung die langsamer sedimentierende Komponente mit α und die schneller sedimentierende mit β. Die Sedimentationskonstanten der beiden Komponenten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Die Sedimentationskonstante ist die Sedimentationsgeschwindigkeit im Felde 1, bezogen auf Wasser von 20° C als Lösungsmittel.)

Tabelle I. Sedimentationskonstanten der Komponenten in Einheiten von 10^{-13} c. g. s.

Konzentration	s_α	s_β
0,36	1,6	5,3
0,4	1,5	5,2
0,7	1,6	5,3
0,86	1,4	5,2
0,92	1,5	5,5
1,08	1,6	5,3
1,19	1,5	5,2
1,8	1,6	5,1
	Mittelwert 1,54	5,25

Die Konzentrationsangaben sind z. T. nur auf eine Stelle nach dem Komma angegeben. Diese Konzentrationen sind aus den Sedimentationsdiagrammen berechnet. Es handelt sich hier um Lösungen, die man während der Präparation erhalten hatte und deren Konzentration nicht durch die Einwaage lufttrockener Substanz genauer bestimmt war. Wie man aus der Tabelle sieht, sind die Sedimentationskonstanten der beiden Komponenten im untersuchten Konzentrationsinter-

vall von der Konzentration unabhängig. Daraus dürfen wir auf eine sphärische, oder doch davon wenig abweichende Partikelform schließen, was mit den Resultaten früherer, obengenannter Untersuchungen übereinstimmt. Da man beide Komponenten auch in den wässerigen, nicht gefällten Auszügen des Lärchenholzes findet, hat man eine Kontrolle, daß sie nicht erst durch die Ausfällung oder die Trocknung entstanden sind.

Unter der Voraussetzung, daß beide Komponenten das gleiche Brechungsindexinkrement dn/dc haben, was man bei der nahen chemischen Verwandtschaft der beiden Komponenten annehmen darf, kann man den Anteil der Komponenten in der Mischung aus dem Sedimentationsdiagramm durch Planimetrierung berechnen. Man erhält als Mittelwert bei verschiedenen Bestimmungen, daß die α-Komponente 20 Proz. und die β-Komponente 80 Proz. der Mischung ausmacht. Dieses Verhältnis fand man bei mehreren Präparationen.

Durch Anwenden einer Separationszelle (siehe unten) und durch fraktionierte Fällung konnten ferner Lösungen erhalten werden, deren Zusammensetzung von 100 Proz. α bis zu 10 Proz. α und 90 Proz. β variierte. Es zeigte sich dabei, daß die Sedimentationskonstanten auch von der relativen Menge der Komponenten unabhängig waren.

Die Sedimentationskonstante steht mit dem Molekulargewicht in folgender Beziehung (13)

$$s = \frac{M(1-V\varrho)}{f} .$$

Hier bedeuten M = Molekulargewicht, V = part. spez. Volumen der sedimentierenden Substanz, ϱ = Dichte der Lösung und f = molarer Reibungswiderstand.

Für eine massive, unhydratisierte Kugel ist der Reibungskoeffizient f_0 (13)

$$f_0 = 6\pi\eta N \sqrt[3]{\frac{3MV}{4\pi N}} .$$

η = Viskosität des Lösungsmittels, N = Avogadros-Konstante.

Da nun die Moleküle der beiden Komponenten sphärisch oder doch nahezu sphärisch sind, können wir annehmen, daß f/f_0, d. h. das Verhältnis des wirklichen Reibungskoeffizienten zu dem einer massiven unhydratisierten Kugel desselben Molekulargewichts für beide Komponenten gleich sei. In diesem Fall können wir schreiben, wenn auch $V_\alpha = V_\beta$

$$s_\alpha = kM_\alpha^{2/3} \quad \text{und} \quad s_\beta = kM_\beta^{2/3} .$$

M_α und M_β seien die Molekulargewichte der α- und β-Komponenten.

Es folgt dann

$$\frac{M_\alpha}{M_\beta} = \left[\frac{1{,}54}{5{,}25}\right]^{3/2} = 0{,}16$$

$$M_\alpha = 0{,}16\, M_\beta .$$

M_β muß also ein ungefähr sechsmal größeres Molekulargewicht haben als M_α.

Fraktionierung des Gemisches.

Das ursprünglich erhaltene Gemisch der α- und β-Komponenten mit 20 Proz. α und 80 Proz. β konnte durch fraktionierte Fällung mit Alkohol in verschiedene Fraktionen ungleicher Zusammensetzung aufgeteilt werden. Obschon die Fraktionierung des Polysaccharids mit Alkohol wegen der Löslichkeitsverhältnisse nicht gerade günstig ist, gelang es doch, wie man an Hand der Sedimentationsdiagramme zeigen konnte, eine Fraktion mit 15 Proz. α und 85 Proz. β, eine weitere mit 39 Proz. α und 61 Proz. β und schließlich eine sehr kleine Fraktion mit 100 Proz. α zu erhalten. Vergleicht man dieses Resultat mit den Ergebnissen der Arbeit von Peterson, Barry, Wise und Unkauf, loc. cit., so bekommt man den Eindruck, daß die α-Komponente ein Araban, die β-Komponente ein Galaktan ist. Die rein chemische Untersuchung der Fraktionen konnte bis jetzt noch nicht in Angriff genommen werden, weshalb etwas Sicheres in dieser Frage noch nicht gesagt werden kann.

Eine andere Art der Fraktionierung der Substanz konnte in der Ultrazentrifuge durch Anwendung der Separationszelle (14) durchgeführt werden. In einer Zelle, die im übrigen die Dimensionen der für die Sedimentationsgeschwindigkeitszentrifuge üblichen Zellen hat, ist in einer gewissen Distanz vom Zellboden eine Platte mit einer großen Anzahl feiner Löcher eingesetzt. Die gelöste Substanz in der Zelle kann nun sehr wohl durch die Platte hindurch sedimentieren, aber beim Abstellen der Zentrifuge können die dort unvermeidlichen Konvektionen nicht den ganzen Zellinhalt wieder vermischen. Hat man nun zwei gelöste hochmolekulare Stoffe mit verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten, so kann man durch passend gewählte Zentrifugierzeit es so ordnen, daß sich die schwerere Komponente zur Hauptsache in der untern Abteilung befindet, die leichtere in der oberen. Es beruht auf dem Unterschied der Sedimentationsgeschwindigkeiten und der Art der Verbreitung des Gradienten der Komponenten während der Zentrifugierung, wie gut

man die Trennung durchführen kann. Natürlich erhält man immer nur sehr kleine Flüssigkeitsvolumina. Doch kann man durch mehrmaliges Zentrifugieren Lösungen erhalten, deren Volumen z. B. zur Ausführung von Diffusionsversuchen hinreichend ist. Im vorliegenden Fall gelang es beispielsweise, auf diese Weise von β vollständig freie Lösungen der α-Komponente zu gewinnen. Die β-Komponente dagegen enthielt immer ungefähr 10 Proz. α.

Bestimmung der Diffusionskonstanten.

Die Diffusionsversuche wurden in der Lamm-schen Stahlzelle (15) ausgeführt. Als Lösungsmittel diente wieder 0,2-m NaCl, die Versuchstemperatur war 20° C. Die Diffusionskonstanten berechnete man nach der bekannten Formel (15)

$$D = \frac{A^2}{4\pi t H^2}.$$

A = Fläche, die von der Gradientenkurve und der Abszisse eingeschlossen wird, H = maximale Höhe dieser Kurve, t = Zeit in Sekunden seit dem Beginn der Diffusion.

Quensel (16) hat gezeigt, daß in gewissen Fällen die Diffusionskonstante einer Mischung verschiedener Komponenten zur Berechnung der Diffusionskonstante einer einzelnen Komponente ausgewertet werden kann. Man muß in diesem Falle die Diffusionskonstanten aller andern in die Mischung eingehender Komponenten kennen und ferner die relative Konzentration sämtlicher Komponenten. Es gilt

$$\frac{1}{\sqrt{\overline{D}}} = \sum_1^n \frac{a_i}{\sqrt{D_i}}.$$

$\overline{D}$ = Diffusionskonstante der Mischung, D_i = Diffusionskonstante einer einzelnen Komponente, $a_i = c_i/C$ = Verhältnis der Konzentration einer Einzelkomponente zur Gesamtkonzentration.

Soll die Diffusionskonstante einer Komponente in der Mischung bestimmt werden, so kann man auch schreiben:

$$D = \frac{a^2 \overline{D}}{\left[1 - \sqrt{\overline{D}} \sum_1^n{}' \frac{a_i}{\sqrt{D_i}}\right]^2}.$$

D = Diffusionskonstante einer Komponente, a = deren Relativkonzentration.

Durch Verwendung der Separationszelle gelang es, wie erwähnt, von der β-Komponente vollständig freie Lösungen der α-Komponente zu gewinnen. Der Mittelwert der Diffusionskonstante dieser Komponente aus mehreren Versuchen beträgt $6{,}8 \cdot 10^{-7}$.

An einer Mischung mit 20 Proz. α und 80 Proz. β bestimmte man $\overline{D}$ und fand den Wert $3{,}8 \cdot 10^{-7}$. Mit Hilfe der obigen Beziehung können wir nun auch aus D_α und $\overline{D}$ die Diffusionskonstante für β berechnen, und man findet

$$D_\beta = 3{,}4 \cdot 10^{-7}.$$

Nach der von Quensel angegebenen Fehlerberechnung können wir untersuchen, mit wie großer Genauigkeit die Bestimmung von D_β möglich ist unter den gegebenen Voraussetzungen. Wir erhalten da

$$\left|\frac{d D_\beta}{D_\beta}\right| = 1{,}19 \left|\frac{d \overline{D}}{\overline{D}}\right| +$$
$$0{;}18 \left|\frac{d D_\alpha}{D_\alpha}\right| + 2 \left|\frac{d a}{a}\right| + 0{,}36 \left|\frac{d a_\alpha}{a_\alpha}\right|$$

Nehmen wir die Größen D_α und $\overline{D}$ auf 5 Proz. genau bestimmt an, a und a_α dagegen auf 2 Proz. (da es sich um den Mittelwert einer größeren Anzahl gut übereinstimmender Bestimmungen handelt), so folgt

$$\left|\frac{d D_\beta}{D_\beta}\right| = 0{,}06 + 0{,}009 + 0{,}04 + 0{,}008.$$

Der Fehler in D_β beträgt also rund 11 Proz.

Molekulargewichte der α- und β-Komponenten, berechnet aus s und D.

Nach Svedberg (17) kann das Molekulargewicht einer Substanz nach der Formel

$$M = \frac{RTs}{(1 - V\varrho)D}$$

berechnet werden. Da nun s_α und s_β, ferner D_α und D_β bekannt sind, können wir M_α und M_β bestimmen und erhalten

$$M_\alpha = 15\,800$$
$$M_\beta = 107\,300.$$

Wir können M_β auch aus M_α nach der oben angegebenen Beziehung $M_\alpha = 0{,}16\, M_\beta$ berechnen und erhalten für M_β den Wert 98800. Die Übereinstimmung muß angesichts der Fehlergrenze von D_β und der bei der Herleitung der obigen Beziehung gemachten Annahmen als gut angesehen werden.

Sedimentationsgleichgewicht (18).

Ebenfalls bei der Bestimmung der Sedimentationsgleichgewichte verwendete man die Skalenmethode zur Registrierung des Konzentra-

tionsgradienten in der Zelle. Einige Schwierigkeit bereitet die Wahl einer passenden Umdrehungsgeschwindigkeit für die Zentrifuge beim Vorliegen eines Zweikomponentensystems mit so verschiedenen Molekulargewichten. Bekanntlich soll bei einem Sedimentationsgleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen am Meniskus und am Zellboden zwischen $^1/_5$ und $^1/_2$ liegen, damit die Berechnung des Molekulargewichts mit genügender Sicherheit durchgeführt werden kann (19).

Aus der Formel (20)

$$M = \frac{2RT \ln c_2/c_1}{(1 - V\varrho)\,\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)},$$

ω = Winkelgeschwindigkeit, c_1 und c_2 bedeuten die Konzentrationen in den Abständen x_1 und x_2 von der Rotationsachse, geht hervor, daß für ein bestimmtes, beliebiges Verhältnis c_2/c_1 für die Komponenten gilt:

$$\omega_\alpha^2 = 6{,}3\,\omega_\beta^2,$$

wenn wir die Beziehung $M_\alpha = 0{,}16\,M_\beta$ berücksichtigen. Dagegen verhalten sich die Winkelgeschwindigkeiten für eine der Komponenten wie 1:2,3, damit sich das Konzentrationsverhältnis 1:2 resp. 1:5 zwischen Meniskus und Zellboden einstellt. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß in jedem Fall ein gewähltes ω nur für die eine Komponente günstig sein kann, für die andere aber weit außerhalb der angegebenen Grenzen liegen muß.

Sedimentationsgleichgewichte wurden bisher nur bei einer einzigen Umdrehungszahl bestimmt, nämlich bei 5400 Umdrehungen pro Minute. Dagegen wurde die Zusammensetzung der Komponenten variiert. Zwei Versuche wurden mit 20 Proz. α und 80 Proz. β und einer mit 39 Proz. α und 61 Proz. β ausgeführt. Die erste Zusammensetzung entspricht der Ausgangssubstanz, wie sie aus dem Lärchenholz isoliert wurde, die zweite einer Fraktion.

Es ist prinzipiell möglich, mit Hilfe der Sedimentationsgleichgewichtsmethode und unter Anwendung der Skalenmethode zwei verschiedene Molekulargewichtswerte zu bestimmen (21), nämlich erstens den sogenannten Gewichtsmittelwert M_w, definiert durch

$$M_w = \frac{\sum_1^n c_i M_i}{\sum_1^n c_i}$$

und zweitens den Z-Mittelwert M_z, definiert durch

$$M_z = \frac{\sum_1^n c_i M_i^2}{\sum_1^n c_i M_i}.$$

Diese beiden Ausdrücke sind, wie man leicht sieht, für monodisperse Substanzen identisch. Für eine polydisperse Substanz dagegen gilt $M_w < M_z$. Für unser Zweikomponentensystem müssen die beiden Mittelwerte zwischen den Molekulargewichten der Komponenten liegen, so daß gilt

$$M_\alpha < M_w < M_z < M_\beta .$$

Die experimentell bestimmten M_w und M_z können in vielen Fällen zur Berechnung des Molekulargewichts einheitlicher Komponenten verwendet werden. Die Bedingungen, unter denen dies möglich ist, sind von Quensel (16) angegeben worden.

Setzen wir vorläufig voraus, unser Zweikomponentensystem bestehe aus zwei einheitlichen Komponenten. Aus der Definition von M_z folgt dann (vgl. Quensel loc. cit.)

$$\frac{M_z}{M_\beta} = \frac{p^2(1 - a_\beta) + a_\beta}{p(1 - a_\beta) + a_\beta},$$

$p = M_\alpha/M_\beta$, a_β = relative Konzentration von β. Setzen wir $p = 0{,}16$, so folgt, daß, wenn $a_\beta = 0{,}8$, d. h. die Mischung mit 80 Proz. β, der Z-Mittelwert nur etwa 3 Proz. kleiner als M_β wird. Der Z-Mittelwert gäbe uns in diesem Fall ohne weiteres einen annehmbaren Wert für M_β, auch wenn wir M_α nicht kennen. Nun enthält leider, wie schon erwähnt, die unfraktionierte Substanz eine kleine Menge einer höhermolekularen Verunreinigung, die M_z erhöht. Daher kann M_z in diesem Fall nicht zur Molekulargewichtsbestimmung von M_β verwendet werden. Dagegen gab M_z für die fraktionierte Substanz einen guten Wert für M_β. Die Rechnung zeigt, daß M_z in diesem Fall 9 Proz. zu klein wird. Doch kann man ja diesen Fehler im Resultat berücksichtigen. Wir können aber auch M_w zur Berechnung von M_β verwenden, wenn wir aus den aus s_α und D_α bestimmten Wert für M_α in dem für M_w gegebenen Ausdruck einsetzen. Die Verunreinigung hat in diesem Fall einen viel geringeren Einfluß auf das Resultat.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate.

Der aus M_z berechnete Wert für M_β ist etwas höher als die drei Werte aus M_w, die untereinander eine überraschende Übereinstimmung zeigen. Dies kann aber nur ein Zufall sein. Wie

Tabelle II.

Totalkonz. g per 100 ml	Relativkonz. α	Relativkonz. β	M_w	M_z	M_β aus M_w	M_β aus M_z
0,86	0,20	0,80	78 800		94 800	
0,43	0,20	0,80	77 900		93 600	
0,89	0,39	0,61	64 000	105 000	95 500	115 300

erwähnt, enthalten ja die unfraktionierten Präparate eine hochmolekulare Verunreinigung. Die M_w-Werte sollten also in diesem Fall eher größer sein als der für die fraktionierte Substanz bestimmte. Was den aus M_z berechneten Wert für M_β betrifft, so reicht schon die Fehlerbreite (siehe unten) aus, um diese Abweichung zu erklären. Doch kann auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß dieser Wert durch eine leichte Uneinheitlichkeit von β zu groß wird.

Berechnet man nun nach Quensel's Angaben (loc. cit.) die Genauigkeit, mit der es möglich ist, die oben angegebenen Molekulargewichtswerte zu bestimmen, so finden wir für M_β aus M_z eine Fehlergrenze von 5 Proz., wenn wir M_z und M_α auf je 5 Proz. genau und α_β wie vorher auf 2 Proz. genau annehmen. Unter den gleichen Voraussetzungen erhält man für M_β aus M_w, wenn $a_\beta = 0{,}61$, die Unsicherheit zu 8 Proz. In den beiden andern Versuchen mit $a_\beta = 0{,}8$ setzen wir wegen der Verunreinigung M_w mit einem Fehler von 10 Proz. ein und erhalten dann für M_β die Fehlerbreite zu 12 Proz.

Lassen wir nun bei der Mittelwertsbildung die verschiedenen, aus den Sedimentationsgleichgewichten bestimmten Molekulargewichte mit dem ihrer Genauigkeit entsprechenden Gewicht eingehen, so erhalten wir $M_\beta = 103100$. Nehmen wir dagegen an, der aus M_z berechnete M_β-Wert sei wegen einer leichten Uneinheitlichkeit etwas zu groß, und bilden ein arithmetisches Mittel, so wird $M_\beta = 99800$.

Zusammenstellung der Molekulargewichtsbestimmungen.

α-Komponente: Diese Komponente konnte in der Separationszelle frei von β erhalten werden. Aus s_α und D_α erhält man . . . . . $M_\alpha = 15800$

β-Komponente: Aus s_β und D_β Sedimentationsgleichgewicht $M_\beta = 107300$

1. Mittelwertsbildung . . . . $M_\beta = 103100$
2. Mittelwertsbildung . . . . $M_\beta = 99800$

Aus $M_\alpha = 0{,}16\ M_\beta$ bei Verwendung des oben bestimmten M_α-Wertes . . . . . $M_\beta = 98800$

Husemann (8) bestimmte das Molekulargewicht des Polysaccharides osmotisch und fand 35000. Das osmotisch bestimmte Molekulargewicht ist durch folgenden Ausdruck definiert (21)

$$M_n = \frac{\sum_1^n c_i}{\sum_1^n \frac{c_i}{M_i}}.$$

Wir können nun nach unseren Resultaten berechnen, wie groß M_n für unser unfraktioniertes Produkt sein müßte und finden $M_n = 48800$. Dieser Wert ist wesentlich größer als der von Husemann bestimmte. Es ist aber sehr wohl möglich, daß das von Husemann untersuchte Präparat die Komponenten in einem anderen Verhältnis enthielt als unseres. Ferner ist es auch denkbar, daß verschiedene Lärchenarten Komponenten mit ungleich großen Molekulargewichten enthalten.

Einheitlichkeit der Komponenten.

Zur Untersuchung der Frage, inwieweit die Komponenten einheitlich oder polydispers sind, können Sedimentationsgleichgewichts- (21) oder Diffusionsmessungen (22) reiner Komponenten verwendet werden. Da eine Reindarstellung nur im Fall der α-Komponente gelang, kann mit einiger Sicherheit nur hierfür etwas ausgesagt werden. Gralén (loc. cit.) zeigte, daß für polydisperse Substanzen die nach bestimmten Methoden erhaltenen Diffusionskonstanten voneinander abweichen. So muß z. B. die nach der sogenannten Momentmethode (23) berechnete Diffusionskonstante $D_{2,0}$ immer größer sein, als die oben verwendete, die nach Gralén mit $D_{0,h}$ bezeichnet sei, wenn eine uneinheitliche Substanz vorliegt. In einem Experiment, wo für die α-Komponente $D_{0,h} = 6{,}7 \cdot 10^{-7}$, war $D_{2,0} = 6{,}5 \cdot 10^{-7}$. Diese beiden Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Wir dürfen daraus den Schluß ziehen, daß die α-Komponente wirklich einheitlich ist. Ein Einwand kann allerdings gemacht werden: Bei der Separation erhielt man ja nie die gesamte Menge der α-Komponente. Ein Teil sedimentierte immer durch die Siebplatte der Separationszelle und kam bei der Untersuchung

def Einheitlichkeit nicht mit. Die Behauptung über die Einheitlichkeit bezieht sich folglich nur auf den untersuchten Teil.

Um für die β-Komponente eine Angabe über die Einheitlichkeit machen zu können, ist man mehr auf Mutmaßungen hingewiesen. Man könnte zuerst daran denken, von der Diffusionskurve einer Mischung den der α-Komponenten entsprechenden Teil zu subtrahieren, da D_α und a_α bekannt sind. Vom übrigbleibenden Kurventeil könnte man die Diffusionskonstante nach den beiden Methoden bestimmen. Dieses Verfahren ist aber viel zu unsicher.

Man hat in der Größe des M_z-Wertes in den vorher besprochenen Bestimmungen von Sedimentationsgleichgewichten einen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit der β-Komponente. Die Tatsache, daß der aus M_z berechnete Wert für M_β nicht höher liegt als gefunden, deutet auf Einheitlichkeit oder geringe Polydispersität hin.

Wir können noch einen weiteren Beweis für die relative Einheitlichkeit der β-Komponenten geben. Man kann aus den Sedimentationsdiagrammen einer Substanz ebenfalls die Diffusionskonstante berechnen (24). Die Verbreiterung des Gradienten mit der Zeit ist ganz allgemein einerseits durch die Diffusion, andererseits durch die Polydispersität der sedimentierenden Substanz bestimmt. Die aus dem Sedimentationsdiagramm berechnete Diffusionskonstante einer polydispersen Substanz ist immer größer als die bei der Untersuchung der freien Diffusion gefundene, da sich bei der Sedimentation der Polydispersitätseffekt überlagert. Die verschieden schweren Moleküle sedimentieren alle mit ungleichen Geschwindigkeiten, und dies bewirkt eine Verbreiterung der Gradientenkurve. Die aus dem Sedimentationsdiagramm bestimmten Diffusionskonstanten sind aber auch bei monodispersen Proteinen in der Regel größer als die wirklichen Werte, da die Bedingungen während der Sedimentation mit Temperaturschwankungen usw. nicht ideal sind.

Für die β-Komponente findet man zwischen 3,6 und $4{,}8 \cdot 10^{-7}$ liegende Werte der Diffusionskonstanten. Dies deutet auf eine schwache Polydispersität hin. Doch ist die Einheitlichkeit ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Die bisher meist untersuchten Polysaccharide wie Zellulose und Stärke erwiesen sich bei der Untersuchung immer als stark polydispers (21, 15). Doch wurden in einzelnen Fällen Produkte von ziemlich einheitlichem Charakter gefunden, so z. B. ein aus Tuberkelbazillen isoliertes Polysaccharid (25), Polysaccharide in Säften von Pflanzenzwiebeln (26) und schließlich verschiedene Hemizellulosen (8). Dieser Reihe können nun auch die beiden Komponenten des Lärchenholzpolysaccharids angefügt werden.

Die Mittel zu dieser Untersuchung wurden uns durch Vermittelung der Ingenieur-Wissenschaftsakademie (IVA) zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung.

Das wasserlösliche Polysaccharid aus Lärchenholz wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß es zwei Komponenten verschiedenen Molekulargewichts enthält, die eine mit einem Molekulargewicht von rund 16000, die andere von 100000. Es konnte nachgewiesen werden, daß die erstgenannte Komponente einheitlich ist, für die andere scheint die Einheitlichkeit wahrscheinlich.

Schrifttum.

1. Trimble, Amer. J. Pharmac. **70**, 152 (1898).
2. Schorger und Smith, Ind. Engng. Chem. 8, 494 (1916).
3. Wise und Peterson, Ind. Engng. Chem. **22**, 362 (1930).
4. Wise, Hamer und Peterson, Ind. Engng. Chem. **25**, 184 (1933).
5. Zherebov, Gordon und Komarovski, Trans. centr. Inst. Sci. Res. Forest. Chem. USSR. 2, 52 (1933), zitiert nach Chem. Abstracts **28**, 4265 (1934).
6. Wise und Unkauf, Cellulosechem. **14**, 20 (1933).
7. Peterson, Barry, Wise und Unkauf, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2361 (1940).
8. Husemann, J. prakt. Chem. N. F. **155**, 13 (1940).
9. Owens, J. Amer. chem. Soc. **62**, 930 (1940).
10. Svedberg und Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), in der Folge als U. Z. zitiert.
11. Lamm, U. Z. Seite 226ff.
12. U. Z. Seite 198.
13. U. Z. Seite 10.
14. U. Z. Seite 132.
15. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol. **10**, Nr. 6 (1937).
16. Quensel, Dissertation (Uppsala 1942).
17. U. Z. Seite 5.
18. U. Z. Seite 44ff., 273ff.
19. U. Z. Seite 273.
20. U. Z. Seite 9.
21. U. Z. Seite 308ff.
22. Gralén, Kolloid-Z. **95**, 188 (1941).
23. Lamm und Polson, Biochem. J. **30**, 528 (1936).
24. U. Z. Seite 266.
25. Seibert, Pedersen und Tiselius, J. exper. Med. **68**, 413 (1938).
26. Svedberg und Gralén, Nature **142**, 261 (1938); Gralén und Svedberg, Biochem. J. **34**, 234 (1940).

Aus dem Chemischen Institut der Königlichen Universität Lubiana, Italien.

Grundlagen für eine Kolloidchemie der Amylosen.

*Von M. Samec (Lubiana, Italien).**) (Eingegangen am 24. April 1942)

Die Chemie der Stärke ist heute im wesentlichen aufgeklärt. Wir wissen, daß das Polysaccharid ein Polyglukosan vorstellt, in welchem die Glukosereste durch α-1-4-Bindungen miteinander verbunden sind. Ein Teil der Stärkesubstanz tritt uns in Form unverzweigter Moleküle entgegen, ein anderer Teil wird von verzweigten Molekülen gebildet, wobei die Verzweigungen α-glukosidisch in 6-Stellung erfolgen, die Kettenlänge in breiten Grenzen variiert[1]). Die erste Form des Polysaccharides entspricht den bekannten Amylosen (β-Amylosen, Amyloamylosen), die zweite Form wurde von uns Erythroamylosen, von anderen Autoren Amylopektin genannt. Die verzweigte Form ist bei manchen Stärkearten an einzelnen 6-CH_2OH-Gruppen mit Phosphorsäure verestert, in anderen Stärkearten mit einer Stickstoff-Phosphor-Gruppe (Phosphatid) gepaart und mit Fettsäuren verestert. Diese Kombinationen werden heute fast allgemein als Amylopektin angesprochen, nur einzelne amerikanische Forscher reden noch von α-Amylosen[2]).

Zu diesen Erkenntnissen hat die Kolloidchemie ganz Wesentliches beigetragen. Sie hat vor allem das reiche Erscheinungsmaterial gesammelt, entwirrt und zu Hypothesen geformt, welche schließlich durch organisch-chemische Arbeitsmethoden bestätigt und präzisiert worden sind.

Das Ziel unserer Arbeit war bisher also ein analytisches. Es sollte für jede irgendwie faßbare und meßbare Eigenschaft der Stärkekleister und Stärkelösungen der Träger gefunden werden, sei es, daß es sich nur um Atomgruppen handelte, sei es, daß wir differenzierte Substanzanteile aufgespürt haben. Da wir aber jetzt den organisch-chemischen Aufbau der Stärkebestandteile kennen, kann man an die Aufgabe herantreten, diese erschöpfend zu beschreiben und Material für eine weitere Vervollständigung des einmal entworfenen Bildes zu finden.

Der einfachste Bestandteil eines Stärkekleisters sind die Amylosen.

Die Frage, ob diese sowie das Amylopektin in den Körnern vorgebildet sind oder — wie zum Beispiel Lepeschkin oder W. S. Reich besonders betonten — erst beim Verkleistern aus irgendeiner Ursubstanz entstehen, ist im ersten Sinne entschieden. Man nimmt heute an, daß die verzweigten und unverzweigten Formen des Stärkepolysaccharids im Stärkekorn nebeneinander vorhanden sind. Frey-Wyssling denkt sich beide Bestandteile in jeder einzelnen Schicht der Stärkekörner anwesend, und zwar die verzweigte Form in den inneren dichteren und höher lichtbrechenden Partien, die Amylosen aber in den lockeren äußeren Partien. Die Amylosen sind trotz ihrer großen Kettenlänge in Wasser löslich, das verzweigte und vernetzte Amylopektin aber ist schwer oder unlöslich und bildet das bekannte Quellungshindernis.

Wegen Vorhandensein von α-1-4-glukosidischen Bindungen ist die Molekülgestalt schraubenförmig oder näanderförmig. Wenn die Moleküle in Lösung frei beweglich sind, dürfte ihre Gestalt wechseln, mehr gestreckt, mehr verknäuelt — je nach den thermischen Einflüssen.

In der Spirale kann die Verfestigung von einer Glukosideinheit zu der benachbarten der nächsten Windung durch Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxyden der eigenen Kette erfolgen (Freudenberg).

Aus der Molekülform der Amylosen versuchte C. L. Alsberg die Erscheinungen des Quellens und Schrumpfens der Stärkekörner beim Wechsel des Wassergehaltes zu erklären. Er nimmt an, daß die Restvalenzen der C-Gruppen zu Zerknitterungen und Faltungen der Glukoseketten führen müssen. Die Ketten werden dadurch kürzer,

*) *M. Samec veröffentlichte in Band 3 der Kolloid-Beihefte, 1911, also vor bereits 31 Jahren, die erste seiner Arbeiten über die Kolloidchemie der Stärke. — Schriftleitung.*

[1]) Erschöpfende Literaturangaben über die hier beschriebenen Erscheinungen findet der Leser in dem eben erschienenen Buch „Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke (Dresden—Leipzig 1941), weshalb auf Literaturhinweise hier verzichtet werden kann.

[2]) Ich habe vorgeschlagen, daß nun in der Nomenklatur der Stärkesubstanzen Ordnung gemacht wird. Für die unverzweigte Form wähle ich die Bezeichnung normal-(n-)Amylosen oder kurz Amylosen, für die verzweigte Iso-Amylosen. Die Paarlinge der Iso-Amylosen mit Phosphorsäure, mit der P-N-Verbindung, mit den Fettsäuren oder mit Kieselsäure sollen auch weiterhin als Amylopektin angesprochen werden. K. H. Meyer stimmte in einem Briefwechsel diesem Gedanken im Prinzip zu; er meint den Namen Amylopektin für alles zu gebrauchen, was vom Stärkekorn nach Entfernen der Amylosen übrig bleibt. Es besteht der Plan, im geeigneten Moment durch Aussprache der hauptbeteiligten Stärkeforscher eine allgemein befriedigende Nomenklatur festzulegen und zu publizieren.

dafür aber dicker. Besteht die Möglichkeit einer Wasseranlagerung, umgeben sich die Glukoseketten allenthalben mit Wasser. Sind die Moleküle — wie dies im Stärkekorn selbst der Fall ist — eng von anderen Molekülen umgeben, muß das durch die Hydratation bedingte Dickerwerden durch ein Strecken der Ketten wettgemacht werden. Die Ursache der Streckung ist in solchen Fällen der seitliche Druck, welchem die Moleküle ausgesetzt sind. Beim Trocknen spielt sich der entgegengesetzte Vorgang ab, bis im Zustande völliger Wasserfreiheit die Moleküle ihre maximale Kontraktion erreicht haben.

Beim Verkleistern der Stärkekörner treten die Amylosen als Sol aus dem Stroma heraus; das seinerzeit von A. Meyer entwickelte Bild, daß man im Kleister eine Mischung von wässeriger Amylosenlösung und amylosiger Wasserlösung vor sich hat oder, wie L. Maquenne sich ausdrückte, der Stärkekleister sei eine Lösung der Amylosen, welche durch das Amylopektin verdickt ist, besteht trotz manchen Anfechtens die Nomenklatur im Prinzip zu Recht.

Die Trennung der beiden Bestandteile des Kleisters gelingt — falls der Kleister verdünnt genug ist — durch Zentrifugieren; durch Fällung des Amylopektins, am besten und schärfsten jedoch durch die Elektrodekantation, welche in den der Elektrodialyse dienenden Vorrichtungen leicht erreicht werden kann.

Das Amylosensol ist dünnflüssig, leicht opak und bis zu einer Konzentration von 0,3 bis 0,5 Proz. Trockengehalt einige Tage bei Zimmertemperatur haltbar.

Ultramikroskopisch kann man darin leicht stark leuchtende Teilchen entdecken; in frisch bereiteten Solen sind diese in lebhafter fortschreitender Bewegung, nach ein bis zwei Tagen sieht man sie nur um eine Ruhelage vibrieren, dann kommen sie zur Ruhe und treten allmählich zu traubigen oder kugeligen Haufen zusammen.

Man kann nun denken, daß, wie erwähnt, die Gestalt der Moleküle in der Lösung wechselt. Es wäre zu erwarten, daß ein solcher Vorgang in manchen Eigenschaften erkennbar werden würde.

Je gedrungener nämlich die Gestalt ist, desto größer ist die intramolekulare Absättigung der den Sauerstoffgruppen zukommenden Restvalenzen. Wenn daher die extrem gestreckte Form für den „Amylo"-Charakter maßgebend ist, wird bei zunehmender Knäuelung der Erythrocharakter zu verfolgen sein, dessen wesentliches kolloidchemisches Merkmal eine im Vergleich zur „Amylo"-Form kleinere Auswirkung der Restvalenzen ist. Sollte es daher gelingen, Zustandsbedingungen der beiden extremen Molekülgestalten aufzudecken, hätte man den interessanten Fall vor sich, daß ein und dieselbe Stärkeform merklich verschiedene kolloide Merkmale aufweist.

Die Amylosemoleküle sind imstande zu hydratisieren und zu Molekülaggregaten zusammenzutreten. Hierbei kann es zu Verfestigungen unter Vermittlung von Wassermolekülen (hydrophile Stellen, H. R. Kruyt) kommen oder zu Aggregationen unmittelbar von Molekül zu Molekül bzw. Molekülteil zu Molekülteil. Die Anordnung an solchen Aggregationszonen kann sogar gittermäßig regelrecht erfolgen und an Röntgeninterferenzen wahrnehmbar sein (K. H. Meyer).

Je größer und dichter die Häufung geworden ist, desto mehr sinkt die freie Betätigung der Restvalenzen, so daß man auch durch die Aggregationen eine Verschiebung vom Amylocharakter gegen den Erythrocharakter zu erwarten hätte.

Wegen der komplizierten Gestalt können aber auch Verknäuelungen zwischen mehreren Molekülen entstehen. Molate, welche nach diesem Prinzip entstanden sind, sind durch mechanische Kräfte ineinander gefestigt, so daß sie auch chemische Operationen, wie Azetylierung, Methylierung, Desazetylierung u. a., überdauern und die Existenz von entsprechend großen Makromolekülen vortäuschen (Freudenberg).

Man kann sich nicht wundern, daß bei Zurechtbestehen so vieler Variationen der übermolekularen Zustandsänderungen die Phänomenologie der Amylosensole sehr reichhaltig und in den Händen verschiedener Experimentatoren sogar widerspruchsvoll ist.

Es scheint ziemlich sicher zu sein, daß die Teilchen in wässerigen Amylosensolen wenigstens zum Teil von Molekülaggregaten gebildet werden. Dafür spricht die übernormale Zunahme des osmotisch bestimmten Molekulargewichtes bei steigender Konzentration. Als sicher festgestellt gilt eine sehr starke Heterodispersität der wässerigen Amylosensole. Man findet in ihnen Teilchen, welche Kollodiummembranen durchdringen und welchen die Molekülgröße von etwa 3000 bis 4000 zukommt und Teilchen mit Molekulargewichten bis gegen 200000, ja darüber bis 1000000. Es ist sehr erfreulich, daß trotz der großen Schwierigkeiten osmotische Messungen ähnliche Größenordnungen der Molekulargewichtswerte anzeigen, wie sie mit Hilfe der Ultrazentrifuge gefunden worden sind (O. Lamm).

Formamid hat eine stärker dispergierende Wirkung, ein besonders gutes Lösungsmittel für die n-Amylosen ist nach K. H. Meyer eine

40proz. Chloralhydrat-Lösung, ferner Thioharnstoff und Hydrazinhydrat.

Das auffallendste Merkmal der Amylosensole ist ihre Jodfarbe: ein tiefes reines Blau. Interessanterweise ist die Farbe bei stark dispersen Amylosen besonders satt, so daß ultrafiltrierte Sole einen prächtigen Indikator vorstellen. In genügend verdünnten Lösungen kann man beobachten, daß bei steigendem Jodzusatz die Farbintensität zunimmt und bei Jodsättigung in Grün (Mischfarbe von Blau der Jodamylosen und Gelb der Jodlösung) übergeht. Aus nicht genügend verdünnten Solen fallen die Jodamylosen in Form blauer Körnchen aus, was bei jodometrischen Bestimmungen des Reduktionsvermögens besonders störend ist. Bei Jodsättigung werden von 1 g Amylosen etwa 190 mg Jod, von einer $C_6H_{10}O_5$-Gruppe (Grammolekel) 29,26 g Jod festgehalten. Eine Grammolekel Jod käme demnach auf etwas mehr als 8 Glukosegruppen.

Nach Freudenberg bilden in den Schardinger-Dextrinen, deren Molekel einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet, die Wasserstoffatome der Kohlenstoffe 1 und 4 jeder Glukoseeinheit mit denen der benachbarten Glukoseeinheit einen geschlossenen Ring lichter Weite 5 ÅE, in welchen sich eine 6,3 ÄE lange und 3,8 ÅE dicke Jodmolekel mühelos einfügt und von den lipophilen Assoziationskräften der CH-Gruppen festgehalten wird.

Die optische Drehung der Amylosen liegt zwischen 191 und 200°, der wahrscheinlichste Wert ist $\alpha_D = 196°$. Die Drehung hängt von den Bedingungen ab, unter welchen das Sol erhalten wurde. Namentlich verändert die Eigensäuerung des Kleisters beim Druckkochen die Drehung schon um mehrere Prozent. So ist es verständlich, daß Weizenamylosen, welche aus den neutralen Weizenkleistern erhalten werden, eine etwas höhere Drehung haben als die Kartoffelamylosen.

Die spezifische Leitfähigkeit 0,5proz. Sole liegt bei $5 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm, die Wasserstoffionen-Aktivität beträgt $1,5 \cdot 10^{-7}$. Im elektrischen Feld wandern die Amylosen meistens zur Anode, doch wurde zeitweise auch eine kathodische Bewegung beobachtet. Ausgesprochene ionogene Gruppen liegen in den Amylosen nicht vor, und es scheint von schwer kontrollierbaren Zufällen abzuhängen, welche Ladung überwiegt. Als Wanderungsgeschwindigkeit fanden wir den Wert $7 \cdot 10^{-6}$ cm/sec bei der Feldstärke von 1 Volt/cm.

Gold gegenüber wirken die Amylosen als Schutzkolloid, dabei steigt das Schutzvermögen mit sinkender Teilchengröße. Wasserstoffsuperoxyd wird vor Zersetzung geschützt.

Die Amylosen selbst werden von Baumwolle begierig sorbiert. Die Erscheinung ist so scharf, daß sie C. Tanret zu einer quantitativen Bestimmung der Amylosen auszuwerten versucht hat. Wir fanden, daß 1 g Watte 17—18 mg Amylose aufnimmt.

Filtrierpapier, welches mit Amylosen imprägniert worden ist, ist sehr reißfest geworden. Während zum Beispiel in einem Versuche seine Reißlänge 730 m betrug, stieg sie nach der Imprägnierung auf 3009 m. Salzzusätze erniedrigen fast ausnahmslos die Reißlänge.

Die innere Reibung der Amylosensole, welche aus $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzten Lösungen erhalten wurden, gehorcht in Konzentrationen, in welchen die Sole zeitlich einigermaßen beständig sind, dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Der Quotient spezifische Reibung:Konzentration bleibt bei zunehmender Verdünnung ziemlich unverändert. Da auch mit steigender Temperatur die innere Reibung verhältnismäßig wenig abnimmt, ist ein Anlaß für die Annahme gewöhnlicher Molekülaggregate nicht vorhanden; möglicherweise liegen jedoch Gruppen von verfilzten Molekülen im Sinne von Freudenberg vor. Wohl aber spricht das viskosimetrische Verhalten der Alkohol-Wasser-Mischungen zugunsten ausgiebiger Hydratation.

Ein Vergleich der osmotisch bestimmten Molekulargewichte und der Quotienten spezifische Viskosität:Konzentration ergab für die Staudinger'sche Molekulargewicht-Viskositätskonstante den Wert $0,9 \cdot 10^{-4}$.

Laugen erhöhen die innere Reibung. Es handelt sich wohl um eine Alkalianlagerung, wodurch die Hydratation merklich erhöht wird. Durch Salzzusätze aber wird die Reibung um 18—19 Proz. gedrückt, bei manchen Salzen in höherer Konzentration erhöht. Hexolsalz bringt sogar eine Umladung zustande. Da die Amylosen keine ionogenen Gruppen enthalten, dürfte die Ursache der Ladung elektrokinetischer Natur sein oder von den OH-Gruppen bedingt sein.

Aus verschiedenen Stärkearten isolierte Amylosensole unterscheiden sich untereinander vor allem durch die Viskosität und durch die relative Menge des bis zur Farbsättigung aufgenommenen Jods. Beides dürfte eine Folge der verschiedenen Dispersitätsgrade der einzelnen Sole sein.

Beim Steigern der Amylosenkonzentration, etwa durch Einengen im Vakuum, kommt es sehr bald zur Flockung. Bereits bei 4 Proz. Trockengehalt besteht das Amylosen-Wasser-System aus weißen Klumpen, welches weder durch Schütteln noch durch Quetschen homogeni-

siert werden können. Wenn der Amylosengehalt 6 Proz. erreicht hat, liegt eine knorpelige, fast brüchige, nicht klebrige Masse vor.

In Gegenwart von Kristalloiden ist das 6proz. Amylose-Wasser-System bei 38° C flüssig, vielfach schleimig und spinnbar. Die Wirkungen einzelner Kristalloide sind äußerst verschieden. Natriumpyrophosphat bedingt zum Beispiel Fäden von 1 cm Länge, Natriumtetraborat solche von 200 cm Länge!

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigen diese Mischungen Tendenz zu erstarren; die Geschwindigkeit dieser Zustandsänderung, die Eigenschaften der erhärteten Masse sowie die Konzentration des Kristalloids, bei welcher ein Erhärten erfolgt, sind weitgehend von der Natur des Kristalloids abhängig. Mit zunehmender Verfestigung nimmt die Spinnbarkeit ab, so daß die Mischungen die Zustände: spinnbar—klebrig—gelatiniert durchlaufen.

Die erhärteten Systeme sind je nach Art des Begleitkristalloides hornartig—knorpelig—brotkrumenartig—pastös (salbenartig)—grießbreiartig oder einheitlich gelatinös. Alkalien liefern schöne glasklare Gallerten. Man sieht bei diesen Zustandsänderungen das Gegeneinanderspielen von verschiedenen Wirkungen wie: Abschirmen der Molkohäsion, Steigerung der Hydratation durch die adsorbierten Anteile des Kristalloides und Wasserentzug durch die nicht adsorbierten.

Enthält das Amylose—Wasser-System etwas Alkohol, bleibt die durch Alkalizusatz erzielte Spinnbarkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage erhalten. Jedenfalls wird auch durch den Alkohol ein Teil der Molkohäsion abgedeckt, so daß jenes Verhältnis der wirksamen Kräfte auch bei Zimmertemperatur erhalten bleibt, welches für die Spinnbarkeit notwendig ist.

Die Amylosensole sind zeitlich instabil. Von Anfang an nimmt die innere Reibung ab, die elektrische Leitfähigkeit sinkt, die Sole trüben sich und scheiden allmählich einen Teil der gelösten Substanz aus. Während frisch gelöste Amylosen von diastatischen Fermenten völlig verzuckert werden, nimmt der enzymatisch spaltbare Anteil bereits in den ersten Tagen des Alterns zu. Die ultramikroskopischen Veränderungen wurden bereits geschildert: zunächst kommen die Ultramikronen zur Ruhe und treten dann zu Haufen zusammen.

Die Ursache der Viskositätsabnahme wird wohl in einer zeitlichen Verringerung der Hydratation zu suchen sein; die Bildung größerer Aggregate müßte ja sonst wohl von einem Viskositätsanstieg begleitet werden. Daß die Resistenz gegen diastatische Spaltung zunimmt, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Aggregation Teile der Moleküloberfläche abgedeckt werden. Die Enzyme stoßen dort auf „Anomalien", ähnlich wie dies bei der Hydrolyse der verzweigten Iso-Amylosen-Moleküle der Fall ist. Mit einer solchen teilweisen Abschirmung der wirksamen Moleküloberfläche nimmt die Molkohäsion ab, und so wird es verständlich, daß die reine tiefblaue Jodfarbe der frischen Amylosensole langsam ins Violett übergeht. Interessanterweise wird dieser Wechsel durch Toluolanwesenheit gefördert.

Die Koagula, welche in Kartoffelamylosen-Solen entstehen, umfassen etwa 80 Proz. der gelösten Substanz. Der Niederschlag ist weiß, flockig und gibt ein Röntgenspektrum einer amorphen Substanz (amorphes *V*-Spektrum).

Die Alterungskoagulation wird durch Kristalloide verzögert, wenn auch in sehr verschiedenem Ausmaß. Da Salze schon in jenen Konzentrationen die Flockung hemmen, in welchen sie die Viskosität erniedrigen (also im Gebiete der Entladung), sieht man, daß die ohnehin geringe elektrische Ladung der Amylosen für ihre Stabilität wenig Bedeutung hat, daß vielmehr die Hydratation der stabilisierende Faktor ist. Die auch aus verdünnten Lösungen adsorbierten Kristalloide decken einerseits die Stellen übermolekularer Anziehung ab, andererseits heben sie die Gesamthydratation, und diese beiden Umstände tragen mehr zur Stabilisierung bei, als durch den Ladungsverlust verringert wird.

Die Amylosen fallen auch unter Zusatz organischer Lösungsmittel und durch Gefrieren des Sols aus. Bei Alkohol als Fällungsmittel beobachtet man einen sehr interessanten Gang der Koagulationstendenz insofern, als man bei wachsender Alkoholmenge Gebiete durchschreitet, innerhalb welcher der Alkohol als Stabilisator wirkt.

Bei der Kältekoagulation sind die Eigenschaften, namentlich die Löslichkeit der ausgefallenen Amylosen, verschieden, je nachdem, wie lange das Ausfrieren gedauert hat und bis zu welcher Temperatur man das Eis abgekühlt hat. Wenn der Gefrier- und Auftauprozeß etwa 12 Stunden gedauert hat, geht nach dem Auftauen fast kein Amylosenmaterial mehr in Lösung, und man muß die Mischung bis 138° erhitzen, um ein Sol zu erhalten; allerdings koaguliert es nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder. Sind die Amylosen in Gegenwart von Salzen ausgefroren worden, so ist die Löslichkeit im allgemeinen etwas größer; die Verschiedenheit der Salze kommt auch hier sehr zum Ausdruck.

Wurde das irgendwie erhaltene Amylosenkoagulum völlig ausgetrocknet, resultiert eine hornartige Masse, welche auch durch Druckkochen nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Dieser Umstand ist von großer Bedeutung, da von Stärkepräparaten vielfach eine möglichst kleine Reversibilität verlangt wird.

Im nativen Stärkekorn sind die Stärkemoleküle gittermäßig orientiert. Man beobachtet an ihnen Röntgenspektra, welche je nach der Gruppe, in welche die betreffende Stärke gehört (Knollenstärken, Samenstärken) etwas verschieden sind.

Die beim Altern ausfallenden Amylosen-Niederschläge sind dem Röntgenspektrum nach amorph. In ihnen vollzieht sich allmählich jedoch ein Ordnungsprozeß, so daß man mit der Zeit das sogenannte Retrogradations-Spektrum, das ist das Röntgenspektrum der nativen Kartoffelstärke, beobachtet. Eine solche gittermäßige Umordnung beobachtet man schon innerhalb kurzer Zeit, wenn die Amylosen durch einen großen Überschuß von Alkohol gefällt und unter Alkohol aufbewahrt werden.

Aus überhitzten Lösungen von Kartoffelstärke fällt unter Umständen die Amylose in Form winzig kleiner Sphärokristalle aus (E. Roux), welche als künstliche Stärke beschrieben worden sind.

Durch mehrstündige Extraktion der Stärkekörner mit 30proz. Alkohol erhält Wiegel eine Amylosenfraktion, welche aus der Lösung in Form dünner runder Blättchen ausfällt: sie ist so wie die aus der Lösung ausgeschiedenen Amylosen durch ein scharfes Verkleisterungs-Spektrum ausgezeichnet, sie bekommt aber beim Altern auch das normale Retrogradationsspektrum.

* * *

Die geschilderten Eigenschaften und Zustandsänderungen der Amylosen wurden größtenteils in dem Bestreben studiert, um die einzelnen Bausteine der Stärkekörner gegeneinander abzugrenzen und die letzten Gründe für ihre Verschiedenheit zu erkennen. Da diese Aufgabe nun gelöst ist, könnte an eine systematische Charakterisierung jedes einzelnen Bausteines gegangen werden. Wie wir gesehen haben, lassen sich die Zustandsänderungen der Amylosen vielfach aus dem Zusammenspiel der Hydratations- und Aggregationstendenz verstehen. Besonders reizvoll erscheint in diesem Augenblick der Versuch, die einzelnen Arten der Aggregation näher kennenzulernen und Bedingungen festzulegen, unter welchen die Amylosemoleküle unter Vermittlung von Wasser oder unmittelbar von Molekül zu Molekül zusammentreten, wann es zu gittermäßiger Ordnung, wann zu Verfilzungen und wann gar zu Wasserstoffbindungen kommt. Man wird da auf kolloide Teilchen stoßen, welche in ihrem inneren Gefüge verschieden gefestigt sind und deren wirksame Oberfläche bei gleichen Teilchengewichten sehr verschieden sein dürfte. So hat die Kolloidchemie in den Amylosen ein Material vor sich, welches bei grundsätzlich bekanntem Aufbau noch eine Fülle von Problemen offen läßt.

Zusammenfassung.

Das genauere Studium vieler kolloidchemischer Merkmale der Amylosen verspricht zu einer Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse der Stärkesubstanzen noch vieles beizutragen. Solche Probleme sind:

1. Die Beteiligung der Wasserstoffbindungen an der Behinderung der Azetylierung nach Reich-Damansky.
2. Eventueller Wechsel der Gestalt, abhängig von äußeren Bedingungen.
3. Der von Alsberg diskutierte Zusammenhang zwischen Quellung und Molekülgestalt.
4. Die Ultramikroskopie.
5. Gestaltwechsel und Jodfarbe.
6. Hydratationserscheinungen.
7. Aggregationen und Einfluß auf die Jodfarbe.
8. Aggregation und Verknotungen.
9. Jodfarbe und Dispersitätsgrad.
10. Optische Drehung.
11. Elektrische Erscheinungen.
12. Kolloide Schutzwirkung.
13. Bindung von Amylosen an Zellulose.
14. Festigkeit der Lamellen.
15. Änderung der Viskosität unter äußeren Bedingungen.
16. Koagulation beim Konzentrieren.
17. Zustandsformen fester Amylosen-Wasser-Systeme.
18. Spinnbarkeit.
19. Alterungserscheinungen.
20. Alterung und enzymatische Behinderung.
21. Röntgenspektrum.
22. Kältekoagulation.
23. Verhornungen.
24. Kristallisation.

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Universität Utrecht und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda/Holland.

Deformation und Orientierung isotroper Nitrozellulosefäden.

III. Die Doppelbrechung gequollener und imbibierter Fäden.[1])

Von H. R. Kruyt (Utrecht)), D. Vermaas (Utrecht) und P. H. Hermans (Ginneken).*

(Eingegangen am 3. Mai 1942)

1. Einleitung.

Schon in der Einleitung zum II. Teil haben wir erwähnt, daß bei der Untersuchung der Doppelbrechung in gequollenem bzw. imbibiertem Zustande mit ziemlich verwickelten Erscheinungen zu rechnen ist.

Die einzige, bis vor kurzem vorhandene theoretische Grundlage für die Do[2]) anisotroper Mischkörper bildet bekanntlich die Theorie von Wiener. Wie an anderer Stelle schon einmal ausführlicher diskutiert wurde[3]), ist kaum zu erwarten, daß die in unseren Objekten vorliegenden Strukturverhältnisse den Voraussetzungen dieser Theorie genügend entsprechen, so daß die Zulässigkeit einer quantitativen Auswertung der Doppelbrechungserscheinungen nach der Wiener'schen Theorie von vornherein fraglich erscheint[4]). Besonders auch A. Frey-Wyssling hat schon mehrfach darauf hingewiesen und theoretische sowie experimentelle Gründe dazu angeführt[5]).

Nach den klassischen Untersuchungen Ambronn's weiß man, daß dennoch das polarisationsoptische Verhalten von Zellulosegelen in bestimmten Fällen wenigstens qualitativ mit der Wiener'schen Theorie in Übereinstimmung steht. Nachdem von Kratky und Platzek[6]) ein erster Ansatz gemacht wurde, die Theorie auch quantitativ auf deformierte isotrope Zellulosefäden anzuwenden, wurde von Hermans und Platzek eine ausführlichere Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht[3]). Mit Hilfe von Imbibitionsversuchen wurde von diesen Autoren der Verlauf der Stäbchen-Do und der Eigen-Do in Funktion des Dehnungsgrades separat zu bestimmen versucht. (Mit dem Auftreten einer Spannungs-Do brauchte in diesen Fällen, wo es sich um in gequollenem Zustande deformierte Gele handelt, nicht gerechnet zu werden; siehe die in Fußnote 3 und 6 zitierten Arbeiten).

Neuerdings hat nun aber der eine von uns (D. Vermaas) dargetan, daß in diesen gelartigen Mischkörpern neben der klassischen Stäbchen- und Eigen-Do immer prinzipiell noch mit einer dritten Art der Do zu rechnen ist. Diese war bisher fast unbeachtet geblieben, tritt aber wohl immer in mehr oder weniger ausgeprägter Weise auf und wurde von ihm als Adsorptionsdoppelbrechung bezeichnet[7]), da sie von der orientierten Adsorption der Moleküle der Imbibitionsflüssigkeit an den inneren Oberflächen des mizellaren Systems herrührt. Diese neue Art der Do wurde in der vorliegenden Untersuchung über die Nitrozellulose entdeckt und trat hier in besonders ausgeprägter Weise in Erscheinung; sie konnte sogar, wie weiter unten gezeigt werden wird, an sich wieder als Maß für die Orientierung herangezogen werden[8]).

In der vorliegenden Arbeit über Nitrozellulosefäden haben wir die Do der gequollenen bzw. imbibierten Objekte also aufzufassen als zusammengesetzt aus drei Anteilen: der Eigen-Do, der Stäbchen-Do und der Adsorptions-Do.

*) *H. R. Kruyt veröffentlichte in den Kolloid-Beiheften Band 5, 1914, also vor 28 Jahren mit C. F. van Duin, den ersten seiner und seiner Schüler zahlreichen Beiträge in der Kolloid-Zeitschrift und den Kolloid-Beiheften. — Schriftleitung.*

[1]) I. und II. Mitt.: Kolloid-Z. **99**, 244, 251 (1942).

[2]) Weiterhin zu benutzende Abkürzung für Doppelbrechung.

[3]) P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 269 (1939).

[4]) Vgl. hierzu auch die Diskussionsbemerkungen zum Vortrag von W. J. Schmidt zur Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden, Juni 1941; Kolloid-Z. **96**, 135 (1941).

[5]) Z. B. A. Frey-Wyssling und Mad. Meyer, Helv. chim. acta **18**, 1428 (1935); Kolloid-Z. **90**, 33 (1940); vgl. auch P. H. Hermans und P. Platzek, Rec. trav. chim. **58**, 1001 (1939).

[6]) O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938).

[7]) D. Vermaas, Diss. (Utrecht 1941); Z. physik. Chem. **1942** (im Druck).

[8]) Hermans und Platzek konnten in ihrer soeben genannten Arbeit über Hydratzellulose bloß bei der Imbibition mit Alkoholen glatte Formdoppelbrechungskurven erhalten. Bei der Anwendung von einer ganzen Reihe anderer organischer Flüssigkeiten, mit denen sich die Fäden übrigens ebensogut imbibieren ließen, beobachteten sie Anomalien, die sich nunmehr ebenfalls im Sinne der Adsorptions-Do deuten lassen. Aber auch die von Hermans und Platzek aus den Versuchen mit den Alkoholen gezogenen quantitativen Schlußfolgerungen bleiben von der Entdeckung der neuen Art der Do nicht unberührt und bedürfen mithin einer Revision.

2. Abwesenheit einer Spannungs-Do.

Obgleich schon früher gute Gründe dafür angeführt worden sind, daß beim Dehnen gequollener Zellulosefäden mit einer echten Spannungs-Do nicht gerechnet zu werden braucht, haben wir uns zuerst davon überzeugt daß dieses auch für die gequollenen Nitrozellulosefäden tatsächlich zutrifft. Ein in dem Gemisch aus 83,3 Vol.-Proz. Alkohol und 16,7 Vol.-Proz. Azeton gequollener isotroper Faden wurde in dem Dehnungsapparate zunehmend deformiert und seine Do bei verschiedenen Dehnungsgraden vor und nach elastischer Entspannung des Fadens gemessen. Beide Serien von Meßpunkten fallen, gegen den Dehnungsgrad aufgetragen, fast genau auf dieselbe Kurve. Es darf daraus geschlossen werden, daß die Spannungs-Do, falls eine solche überhaupt in merklichem Ausmaße auftritt, für die gequollenen Fäden vernachlässigt werden darf[9]).

3. Doppelbrechung und Volum gequollener Fäden während der Dehnung.

Bezüglich der Ausführung der Dehnungsversuche und der Meßgenauigkeit verweisen wir auf die Angaben im I. und II. Teil dieser Arbeit. Im Falle der gequollenen Fäden erhöhte sich der Gesamtfehler infolge des Fehlers in der Bestimmung des Quellungsgrades q auf etwa 5 Proz. Die gemessene Gesamt-Do $(n_a - n_0)$ eines gequollenen Fadens kann bei Abwesenheit von Spannungs-Do dargestellt werden durch die von Vermaas[7]) erweiterte Formel von Kratky und Platzek[6]):

$$n_a - n_0 = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_s \cdot S + f_a \cdot A' . \qquad (1)$$

Die Buchstaben E, S und A' stellen der Reihe nach die Eigen-, Stäbchen- und Adsorptions-Do bei idealer Orientierung dar; f_e, f_s und f_a sind die jeweiligen Orientierungsfaktoren. Diese nehmen für isotrope Fäden den Wert Null und für ideal orientierte den Wert 1 an[10]).

Für die Versuche wurde ausgegangen von isotropen Nitrozellulosefäden von drei verschiedenen Quellungsgraden, aufgequollen in Alkohol und in zwei Alkohol-Azeton-Gemischen, wie sie bereits im I. Teil dieser Arbeit beschrieben worden sind. Die Fäden wurden im Dehnungsapparat eingesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 4 Proz. der Anfangslänge pro Min., im jeweiligen Quellungsmittel untergetaucht, gedehnt. In bestimmten Intervallen wurden Gesamt-Do und Dicke der Fäden bestimmt und aus letzterer auch das Volum (bzw. der Quellungsgrad q) berechnet. Die Gesamt-Do ist ebenso wie bei den trockenen Fäden (II. Teil) negativ.

In Fig. 1 sind die gemessenen Werte der Gesamt-Do gegen den Dehnungsgrad v_s des eingespannten Fadens aufgetragen worden; Fig. 2 zeigt den Verlauf des Quellungsgrades q mit dem Dehnungsgrad.

Wegen des komplizierten Charakters der Gesamt-Do ist zu Fig. 1 theoretisch wenig zu sagen. Man kann bloß vermuten, daß der Knick in Kurve I wohl damit zusammenhängt, daß die Komponente der Stäbchen-Do für Quellungsgrade unterhalb von 2 (vgl. Kurve I in Fig. 2) stark auf Änderungen in q anspricht[11]). In den Kurven II und III wird tatsächlich mit steigendem Quellungsgrad des Präparates der Knick immer weniger ausgeprägt.

Beachtenswert ist der Verlauf des Quellungsgrades (Fig. 2). Die Kurven II und III entsprechen in ihrer Gestalt völlig den neuerdings von Hermans[12]) beschriebenen Volum-Dehnungskurven wiedergequollener Hydratzellulosefäden vom Quellungsgrad 2,5. Es hat (wie dort) den Anschein, als ob sämtliche Kurven etwa den Endwert $q = 2$ anstreben.

Es ist darauf hinzuweisen, daß nach einer neuerdings von Kratky entwickelten interessanten Theorie der Deformationsvorgänge[13]) enge Beziehungen zwischen dem Verlauf des Volums und der Orientierungsvorgänge im Gel bestehen müßten. Wir behalten uns vor, auf diesen Gegenstand später ausführlicher zurückzukommen.

---

[9]) Ausführlichere Betrachtungen und Angaben über diese Versuche finden sich in der Dissertation des einen von uns (V.). Die ganz geringe systematische Abweichung konnte auf geringe Unterschiede im Quellungsgrad zurückgeführt werden. Eine Spannungs-Do hätte gerade eine Abweichung in umgekehrter Richtung ergeben müssen.

[10]) Es steht nicht ohne weiteres fest, daß die drei Orientierungsfaktoren innerhalb dieses ganzen Spielraumes für einen gegebenen Orientierungsgrad untereinander gleich sind, was bei eventuellen quantitativen Schlußfolgerungen aus der Formel (1) eine Schwierigkeit darstellt. Wir wollen uns hier aber mit dieser Frage nicht weiter befassen und über sie hinweggehen.

[11]) Bekanntlich ist S eine Funktion von q; für den idealisierten Fall steigt S nach der Wiener'schen Theorie von $q = 1$ bis $q = 2$ rasch an, erreicht bei $q = 2$ ein Maximum und fällt dann wieder allmählich ab. Da $f_s \cdot S$ immer positiv ist, wird der Absolutwert der Gesamt-Do um seinen Betrag vermindert.

[12]) P. H. Hermans, Cellulosechemie **19**, 122 (1941).

[13]) Die „Theorie der affinen Verzerrung", O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941); B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 255 (1941).

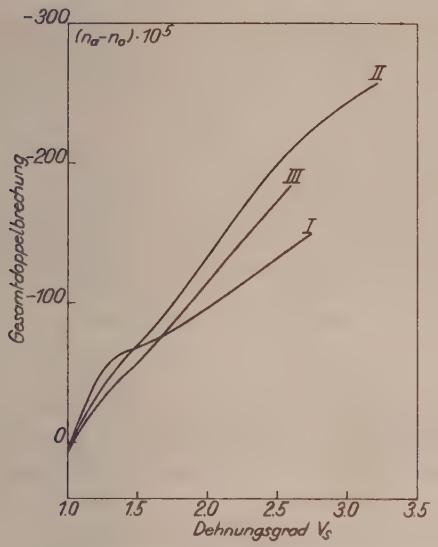


Fig. 1.
Verlauf der Gesamt-Do in Funktion der Dehnung.
I gequollen in Äthylalkohol ($q = 1{,}30$),
II gequollen in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton ($q = 1{,}90$),
III gequollen in 74,1 Vol.-Proz. Alkohol + 25,9 Vol.-Proz. Azeton ($q = 2{,}32$).

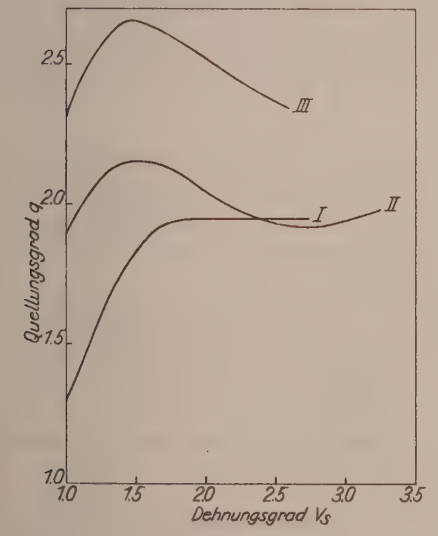


Fig. 2. Verlauf des Quellungsgrades q in Funktion der Dehnung; I, II und III wie in Fig. 1.

Hier sei bloß bemerkt, daß die in dieser Arbeit aufgefundenen Beziehungen zwischen Volum- und Orientierungsverlauf und insbesondere die auch bei diesen Nitrozellulosefäden wieder genau zutreffende v_t-Regel (vgl. I. Teil), mit dieser Theorie nicht in Einklang gebracht werden können.

4. Wiener'sche Kurven bei den Nitrozellulosefäden.

In der bereits erwähnten Arbeit des einen von uns[7]) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß man wegen des Auftretens der Adsorptions-Do im allgemeinen nur dann glatte Wiener'sche Stäbchendoppelbrechungskurven für imbibierte Gele erwarten kann, wenn die Imbibition mit chemisch verwandten Flüssigkeiten oder abgestuften Gemischen zweier Substanzen vorgenommen wird. Beide Methoden haben wir zur Durchführung unserer Versuche benutzt. Die Messungen wurden ausgeführt an vier Reihen von Fäden:

A. Vordehnung in 100 Proz. Äthylalkohol; dann sofort die Imbibition, ohne zwischengeschaltete Trocknung. Messungen nach Imbibition mit Alkoholen und mit äthylalkoholischen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid.

B. Vordehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton; das Alkohol-Azeton-Gemisch wurde darauf durch Toluol ersetzt; dann wurde das Toluol zum Teil abdestilliert, durch Äther ersetzt und dieser schließlich wieder durch Wasser ersetzt. Dann Messungen wie unter A.

C. Fäden mit einer Vorbehandlung wie unter B beschrieben. Messungen nur nach Imbibition mit Kaliumquecksilberjodidlösungen.

D. Fäden, die in verschiedenen Medien vorgedehnt und darauf getrocknet worden waren. Messungen wie unter C.

Jeder Faden wurde stets der Reihe nach in die betreffenden Imbibitionsflüssigkeiten hineingebracht und so lange darin belassen, bis die Do sich nicht mehr änderte.

Methode I. Imbibition mit Alkoholen.

Wir benutzten die Alkohole: Äthylalkohol ($n = 1{,}361$), n-Propylalkohol ($n = 1{,}388$), Isoamylalkohol ($n = 1{,}408$) und Zyklohexanol ($n = 1{,}468$). Methylalkohol war nicht brauchbar, weil er zu stark quellend wirkte und dadurch mögliche Retraktionserscheinungen verursachen würde[14]). Benzylalkohol konnte deshalb nicht in die Reihe aufgenommen werden, weil er als Benzolderivat eine starke positive Adsorptions-Do verursacht, während diese für die aliphatischen und hydroaromatischen Alkohole negativ ist.

[14]) Über die Retraktion bei Aufquellen, siehe P. H. Hermans, Cellulosechemie **19**, 117 (1941).

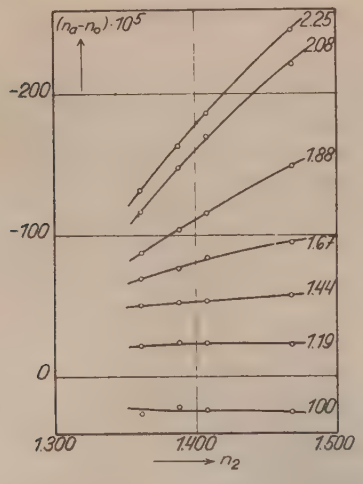


Fig. 3. Doppelbrechung der in 100 Proz. Alkohol vorgedehnten Fäden der Reihe A nach Imbibition mit Alkoholen in Funktion des Brechungsindexes n_2 der Imbibitionsflüssigkeit. Die Zahlen neben den Kurven geben den experimentellen Dehnungsgrad v der Fäden.

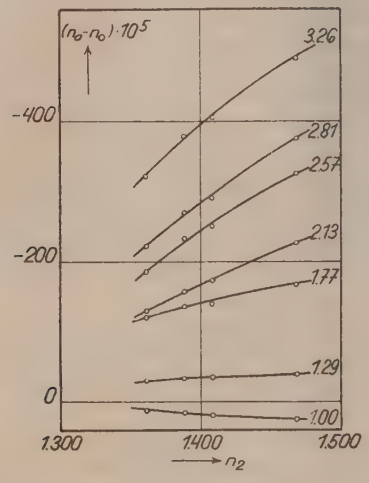


Fig. 4. Doppelbrechung der im Gemisch von 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton vorgedehnten Fäden der Reihe B nach Imbibition mit Alkoholen in Funktion des Brechungsindexes n_2 der Imbibitionsflüssigkeit. Die Zahlen neben den Kurven geben den charakteristischen Dehnungsgrad v_t der Fäden.

Die Fig. 3 und 4 zeigen das Ergebnis der Messungen an den Reihen A und B. Zu Fig. 3 ist der experimentelle Dehnungsgrad v, zu Fig. 4 der charakteristische Dehnungsgrad v_t Parameter.

Die Form der Kurven stimmt qualitativ mit derjenigen überein, welche die Theorie der Stäbchen-Do erwarten läßt; sie kann aber noch durch den Wert der Adsorptions-Do der verschiedenen Alkohole beeinflußt sein. Aus dem glatten Verlauf der Kurven ist jedoch zu schließen, daß diese Adsorptions-Do entweder für alle benutzten Alkohole denselben Wert hat oder sich mit dem Brechungsindex dieser Alkohole stetig ändert.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Adsorptions-Do des Zyklohexanols negativ sein muß. Ein Faden von $v_t = 2{,}81$ hat bei Imbibition mit dieser Flüssigkeit eine Gesamt-Do $(n_a - n_0) = -375 \cdot 10^{-5}$ und einen Quellungsgrad $q = 1{,}37$. Nach Fig. 2 der II. Mitteilung ist für diesen Faden $f_e \cdot E = -359 \cdot 10^{-5}$; also $\frac{f_e \cdot E}{q} = -262 \cdot 10^{-5}$. Nach Formel (1) ergibt sich dann:

$$f_a \cdot A' + f_s \cdot S = -113 \cdot 10^{-5},$$

$f_s \cdot S$ ist als Stäbchen-Do positiv, folglich ist $f_a \cdot A'$ negativ und ist $|f_a \cdot A'| > 113 \cdot 10^{-5}$. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Adsorptions-Do für die anderen Alkohole, wie schon gesagt, ebenfalls negativ.

Methode II. Imbibition mit alkoholischen Kaliumquecksilberjodidlösungen.

Durch Anwendung der alkoholischen Kaliumquecksilberjodidlösungen war es möglich, zu Imbibitionsflüssigkeiten mit wesentlich höheren Brechungsindizes zu gelangen. Dieser Umstand hatte zur Folge, daß wir nun Wiener'sche Kurven mit einem deutlichen Maximum erhielten, also ganz wie es der Theorie entspricht. In den Fig. 5 und 6 sind die Ergebnisse niedergelegt worden. Fig. 5 gilt für die Fäden der Reihe A, Fig. 6 für diejenigen der Reihe B. Die Zahlenwerte neben den

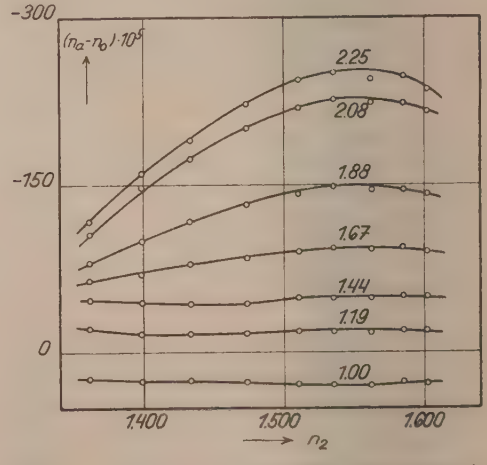


Fig. 5. Doppelbrechung der Fäden der Reihe A in Funktion des Brechungsindexes n_2 der Imbibitionsflüssigkeit (Kaliumquecksilberjodidlösungen). Vordehnung in 100 Proz. Alkohol. Die Zahlen neben den Kurven geben den experimentellen Dehnungsgrad v der Fäden.

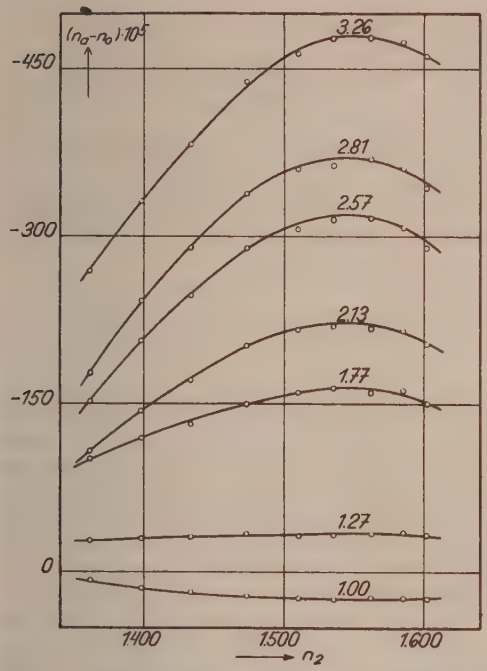


Fig. 6. Doppelbrechung der Fäden der Reihe B in Funktion des Brechungsindexes n_2 der Imbibitionsflüssigkeit (Kaliumquecksilberjodidlösungen). Vordehnung im Gemisch von 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton. Die Zahlen neben den Kurven geben den charakteristischen Dehnungsgrad v_t der Fäden.

Kurven haben wieder dieselbe Bedeutung wie in den Fig. 3 und 4. Wir verzichten auf eine Wiedergabe der Meßresultate an den Fäden der Reihe C, sie stimmen ganz überein mit denen der Fig. 6. Die Messungen an den Fäden der Reihe D werden im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Ein Beispiel einer Meßreihe an einem Faden aus Reihe B ist in Tabelle I gegeben worden. Der charakteristische Dehnungsgrad dieses Fadens war $v_t = 2{,}57$.

Tabelle I.

n_2	d (cm)	q	$\frac{\Gamma}{d}\cdot 10^5$
1,361	0,0370	1,55	—152
1,398	0,0370	1,55	—207
1,433	0,0370	1,55	—247
1,473	0,0368	1,54	—290
1,510	0,0368	1,54	—306
1,535	0,0368	1,54	—315
1,562	0,0368	1,54	—316
1,585	0,0368	1,54	—308
1,602	0,0368	1,54	—290

Man erkennt aus den Fig. 3 bis 6, daß der Orientierungsgrad der Fäden mit zunehmendem Dehnungsgrad ansteigt. Das Maximum der Doppelbrechungskurve liegt um so höher, je nachdem der Faden weiter gedehnt worden ist. Nach Formel (1) gibt dieses Maximum die Summe der Eigen-Do und der Adsorptions-Do:

$$(n_a - n_0)_{max} = \frac{f_e \cdot E}{q} + f_a \cdot A', \qquad (2)$$

da die Stäbchen-Do dann den Wert Null hat. Nach der Wiener'schen Theorie[15]) wird das Maximum erreicht, wenn Imbibitionsflüssigkeit und Gerüstsubstanz denselben Brechungsindex haben. Nach unseren Kurven aus Fig. 5 und 6 sollte dieser Brechungsindex also 1,55 sein. In Wirklichkeit wurde aber mit der Becke'schen Methode der Wert $n_1 = 1{,}52$ für die isotrope Nitrozellulose gefunden (bei Immersion mit Gemischen von Toluol und Orthobromtoluol). Diese Unstimmigkeit kann erklärt werden durch die Annahme, daß die Nitrozellulose den Alkohol aus den Salzlösungen bevorzugt adsorbiert[16]). Auch eine systematische Änderung der Adsorptions-Do mit der Zusammensetzung der Lösung könnte die Ursache sein. Die kleine Abweichung stört jedenfalls nicht, weil es doch prinzipiell als unzulässig zu betrachten ist, die Wiener'sche Theorie quantitativ auf die Doppelbrechungserscheinungen in diesen Gelen anzuwenden, wie im folgenden noch näher auseinandergesetzt werden soll.

5. Die Stäbchendoppelbrechung in Abhängigkeit von der Deformation.

Die Stäbchen-Do für einen Faden, der mit einer beliebigen Lösung imbibiert ist, findet man als die Differenz zwischen der gemessenen Do bei Imbibition mit dieser Lösung und dem maximalen Wert, den die Do für den betreffenden Faden erreichen kann[17]). Die Änderungen in q bei den aufeinanderfolgenden Imbibitionen sind so gering, daß ihr Einfluß auf die Stäbchen-Do vernachlässigt werden kann (Tabelle I).

In Fig. 7 sind die so ermittelten Werte der Stäbchen-Do für die Fäden der Reihen A, B und C bei Imbibition mit Äthylalkohol gegen den cha-

[15]) O. Wiener, Abh. Sächs. Akad. Wiss. **32**, 507 (1912); A. Möhring, Kolloid-Beih. **23**, 162 (1927).

[16]) Siehe in diesem Zusammenhang die von J. M. Diehl und G. van Iterson jr. an Chitin ausgeführten Versuche: Kolloid-Z. **73**, 142 (1935).

[17]) Dies ist eigentlich nicht ganz richtig; die aus der graphischen Darstellung abgelesene Differenz enthält noch einen Anteil $f_a(A'_{1,361} - A'_{1,550})$, dessen Wert wir nicht kennen, der aber der Stäbchen-Do gegenüber wohl verhältnismäßig gering sein wird.

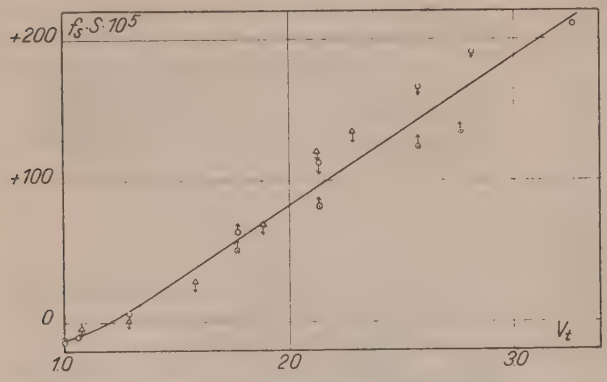


Fig. 7. Stäbchendoppelbrechung in Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades.

△: Reihe A (Vordehnung in 100 Proz. Äthylalkohol),

○: Reihe B (Vordehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton),

⊙: Reihe C (wie Reihe B).

Die Pfeile geben die Richtung der Korrektion für den Quellungsgrad an.

rakteristischen Dehnungsgrad v_t aufgetragen worden. Die Fäden haben nicht alle denselben Quellungsgrad, während die Stäbchen-Do durch q stark beeinflußt werden kann. In der Fig. 7 ist deshalb jedesmal durch einen Pfeil angegeben worden, in welcher Richtung der gemessene $f_s S$ korrigiert werden müßte, wenn wir alle Werte zurückführen wollen auf den Fall eines Quellungsgrades $q = 1{,}40$. Obwohl in dieser Weise keine genauen Resultate zu erwarten sind, können wir aus Fig. 7 dennoch die Folgerung ziehen, daß für die Reihen B und C die Stäbchendoppelbrechung nahezu linear vom charakteristischen Dehnungsgrad abhängt.

Die Meßpunkte der Reihe A fallen bei niedrigen Dehnungsgraden niedriger, bei höheren Dehnungsgraden höher als diejenigen der Reihen B und C. Auf diesen wichtigen Befund werden wir in dem 6. Abschnitt näher zurückkommen.

Die Meßresultate für die Fäden der Reihe D sind der Übersichtlichkeit halber nicht in Fig. 7 eingetragen, sondern in der Tabelle II untergebracht worden. Diese Fäden, die zwischen der Dehnung und der Imbibition einer Trocknung unterworfen wurden, haben wir bloß gemessen bei Imbibition mit 100 Proz. Alkohol und mit der Salzlösung, in welcher die Gesamt-Do ihren höchsten Wert erreicht ($n_2 = 1{,}550$). Die Differenz gibt wieder die Stäbchen-Do, abgesehen von dem (wahrscheinlich geringen) Fehler, verursacht durch die Nichtbeachtung der Änderung der Adsorptions-Do.

Tabelle II.

Quellungsmedium, in welchem die Vordehnung vorgenommen wurde	v_t	q	$\left(\frac{\Gamma}{d}\right)_{1{,}361} \cdot 10^5$	$\left(\frac{\Gamma}{d}\right)_{max} \cdot 10^5$	$f_s S \cdot 10^5$
100 Proz. Alkohol	1,26	1,35	— 43	— 45	+ 2
100 Proz. Alkohol	1,57	1,29	—108	—110	+ 2
100 Proz. Alkohol	2,09	1,40	—212	—258	+46
100 Proz. Alkohol	2,24	1,42	—226	—275	+49
83,3 Proz. Alkohol + 16,7 Proz. Azeton	1,33	1,33	— 44	— 49	+ 5
83,3 Proz. Alkohol + 16,7 Proz. Azeton	2,41	1,46	—219	—294	+75
83,3 Proz. Alkohol + 16,7 Proz. Azeton	2,68	1,45	—246	—341	+95
83,3 Proz. Alkohol + 16,7 Proz. Azeton	3,04	1,40	—299	—391	+92
69 Proz. Alkohol + 31 Proz. Azeton	1,22	1,37	— 20	— 27	+ 7
69 Proz. Alkohol + 31 Proz. Azeton	1,51	1,39	— 61	— 94	+33

Beim Vergleich der Zahlen aus der letzten Spalte der Tabelle II mit den in Fig. 7 aufgetragenen Stäbchendoppelbrechungswerten der Reihen A, B und C erkennt man sofort, daß die zwischengeschaltete Trocknung eine Erniedrigung der Stäbchen-Do verursacht hat. An dieser Stelle können wir also bereits die Schlußfolgerung machen, daß der Wert der Stäbchendoppelbrechung offenbar nicht eindeutig vom charakteristischen Dehnungsgrad v_t bestimmt wird.

6. Die Adsorptionsdoppelbrechung in Abhängigkeit von der Deformation.

Durch Benutzung der Formel (1) sind wir imstande, die Adsorptions-Do in Funktion des Dehnungsgrades zu bestimmen, wenn die Stäbchen-Do Null ist, also für diejenigen Imbibitionsmittel, deren Brechungsindex n_2 gleich oder nahezu gleich dem Brechungsindex n_1 der Nitrozellulose ist. Wir brauchen dann außer den Werten der Gesamt-Do und des Quellungsgrades bloß noch die Eigen-Do des Fadens zu kennen. Diese können wir der

Fig. 2 des II. Teiles dieser Arbeit entnehmen, da die mittlere Orientierung der gedehnten Fäden sich bei der Trocknung im allgemeinen nicht merklich ändert. Nur bei in 100 Proz. Alkohol gedehnten Fäden, die zwischen der Deformation und der Imbibition nicht getrocknet worden sind, kann man Abweichungen erwarten durch die in dem I. Teil beschriebene „Entquellungsretraktion".

Diese Berechnungen haben wir ausgeführt für die Fäden der Reihen A und B, imbibiert mit Toluol und Tetrachloräthan und für die Fäden der vier Reihen A—D bei Imbibition mit der Kaliumquecksilberjodidlösung, in welcher die Gesamt-Do ihren Maximalwert erreicht. Man findet in dieser Weise $f_a \cdot A'$. Die wahre Adsorptions-Do $f_a \cdot A$ errechnet man hieraus durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{q}{q-1}$[17a]). Da $f_a \cdot A$ noch stark abhängig ist vom Quellungsgrad q, haben wir mit Hilfe der in der oben zitierten Arbeit des einen von uns (V.)[7]) gegebenen experimentellen Beziehung zwischen $f_a \cdot A$ und q die Werte der Adsorptions-Do stets zurückgeführt auf den Fall des Quellungsgrades $q = 1{,}40$.

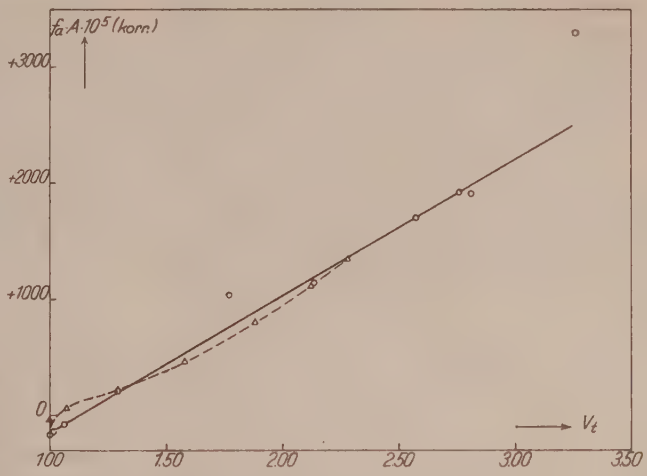


Fig. 8. Adsorptionsdoppelbrechung (korrigiert auf $q = 1{,}40$) bei Imbibition mit Toluol, in Funktion von v_t.
·△: Reihe A (Vordehnung in 100 Proz. Alkohol),
○: Reihe B (Vordehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton).

In Fig. 8 sind die Ergebnisse für den Fall der Imbibition mit Toluol zusammengestellt worden. Als Dehnungsmaß ist der charakteristische Dehnungsgrad v_t gewählt worden. Fig. 9 gibt die Resultate bei Imbibition mit Tetrachloräthan.

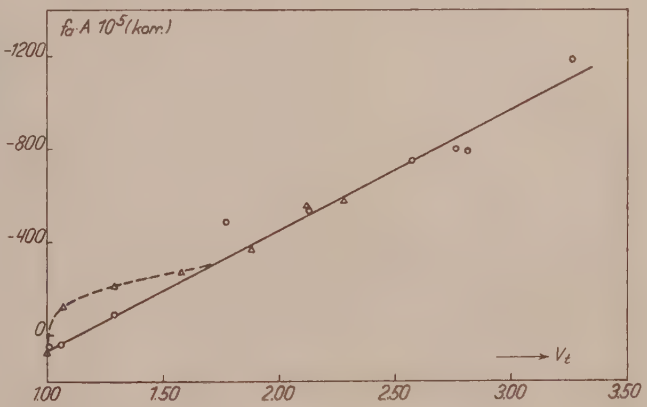


Fig. 9. Adsorptionsdoppelbrechung (korrigiert auf $q = 1{,}40$) bei Imbibition mit Tetrachloräthan, in Funktion von v_t.
△: Reihe A (Vordehnung in 100 Proz. Alkohol),
○: Reihe B (Vordehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton).

Man sieht, daß die Meßpunkte der Fäden der Reihe B in beiden Figuren mit einiger Streuung auf einer geraden Linie liegen. Die zwei stark abweichenden Werte für $v_t = 1{,}77$ und $v_t = 3{,}26$ stehen wahrscheinlich in Zusammenhang mit den extrem niedrigen Werten des Quellungsgrades für diese Fäden (1,17 und 1,19 gegen 1,30—1,50 für die übrigen Fäden der Reihe B). Die Dreiecke, welche die Meßergebnisse der in 100 Proz. Alkohol gedehnten Fäden der Reihe A wiedergeben, liegen bei höheren Dehnungen ebenfalls auf der Geraden, weisen aber bei niedrigen Dehnungsgraden eine beträchtlich höhere Do auf. Hieraus darf man jedoch nicht ohne weiteres auf Nichtzutreffen der „v_t-Regel" schließen. Die Fäden der Reihe A wurden nämlich unmittelbar nach der Dehnung zu den Imbibitionsversuchen benutzt, also ohne zwischengeschalteter Trocknung; das v_t wurde aber nach der Trocknung eines Stückes der jeweiligen Fäden bestimmt. Infolge der Entquellungs-

17a) Die Adsorptions-Do ist ja eine Eigenschaft der Imbibitionsflüssigkeit, und man bezieht sie daher zweckmäßigerweise auf die der Flüssigkeit entsprechende Volumfraktion des Gels.

retraktion dieser Fäden ist die mittlere Orientierung vor dem Trocknen eine etwas höhere als nach der Trocknung, so daß in den Fig. 8 und 9 Doppelbrechungswerte gegen ein v_t aufgetragen worden sind, das eine etwas zu niedrige Orientierung des nicht getrockneten Fadens vortäuscht.

Um das Zutreffen der v_t-Regel zu prüfen, müßte man also Fäden in die Messungen beziehen, die einer Trocknung unterworfen worden sind. Solche Fäden haben wir nun in der Reihe D. Für diese Fäden bestimmten wir $f_a \cdot A$, korrigiert auf $q = 1{,}40$, bei Imbibition mit der Kaliumquecksilberjodidlösung von $n_2 = 1{,}550$. Die Fig. 10 und 11 zeigen die Doppelbrechungswerte in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v und des charakteristischen Dehnungsgrades v_t. In diesen Figuren sind außerdem die Resultate gleichartiger Messungen an den Fäden der Reihen A—C niedergelegt worden.

Während, gegen v aufgetragen (Fig. 10), die Werte der Adsorptions-Do deutlich in zwei Reihen auseinanderfallen, ist solches in der Fig. 11 viel weniger der Fall. Man muß dabei noch bedenken, daß die Werte von $f_a \cdot A$ mit einem ziemlich großen Fehler behaftet sein können. Schon durch die Meßfehler bei den Dickenmessungen kann $\frac{f_e E}{q}$ eine Abweichung von 5 Proz. enthalten; diese wirkt sich in $f_a \cdot A$ als ein Fehler von etwa 9 Proz. aus. Die gestrichelten Kurven in Fig. 11 geben die Fehlergrenzen an, welche mit einem möglichen Fehler in der Dickenmessung zusammenhängen. (In Fig. 10 ist dies der Übersichtlichkeit halber unterlassen worden.)

Aus dem Vergleich der Fig. 10 und 11 kann man die Folgerung ziehen, daß in erster Näherung das Verhalten der Adsorptionsdoppelbrechung bei der Deformation durch eine v_t-Beziehung beschrieben wird, namentlich bei den höheren Dehnungsgraden. Es gibt wohl einige Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen, diese sind aber nicht deutlich mit der Vorgeschichte der Fäden verknüpft. Eine Ausnahme bilden die in 100 Proz.

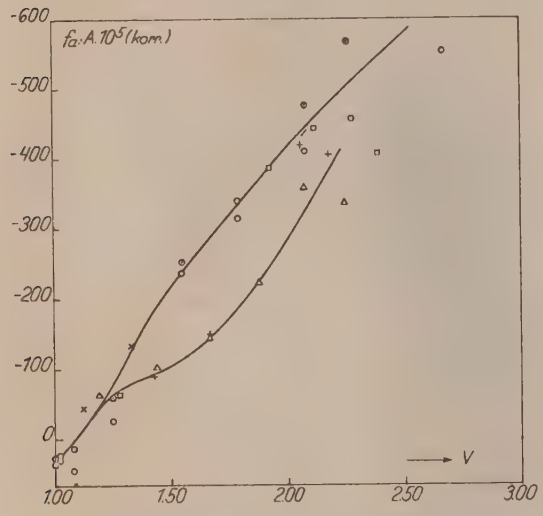


Fig. 10. Adsorptionsdoppelbrechung (korrigiert auf $q = 1{,}40$) bei Imbibition mit alkoholischer Kaliumquecksilberjodidlösung, in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v.

△: Reihe A, Dehnung in 100 Proz. Alkohol,

○: Reihe B, Dehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton,

⊙: Reihe C, Dehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton,

+: Dehnung in 100 Proz. Alkohol, dann getrocknet,

□: Reihe D Dehnung in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton, dann getrocknet,

×: Dehnung in 69 Vol.-Proz. Alkohol + 31 Vol.-Proz. Azeton, dann getrocknet.

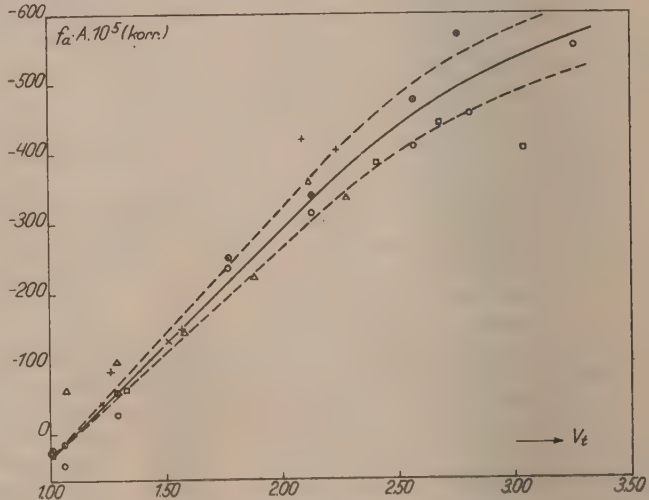


Fig. 11. Adsorptionsdoppelbrechung (korrigiert auf $q = 1{,}40$) bei Imbibition mit alkoholischer Kaliumquecksilberjodidlösung, in Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades v_t. Zeichenerklärung wie in Fig. 10.

Alkohol vorgedehnten Fäden bei niedrigeren Dehnungsgraden. Diese haben eine höhere Adsorptions-Do als die im Alkohol-Azeton-Gemisch deformierten Fäden. Diese Erscheinung wird vielleicht nicht bloß durch die Entquellungsretraktion verursacht: der getrocknete, in 100 Proz. Alkohol vorgedehnte Faden vom Dehnungsgrad $v_t = 1{,}26$ hat eine beträchtlich höhere $f_a A$ als die im Alkohol-Azeton-Gemisch vorgedehnten Fäden mit ungefähr gleichen charakteristischen Dehnungsgraden.

7. Diskussion der Ergebnisse.

Die wichtigsten Resultate der in dieser und der II. Mitteilung beschriebenen optischen Untersuchungen sind wie folgt zusammenzufassen:

1. Die (negative) Eigen-Do der getrockneten Fäden wird nach der v_t-Regel vom charakteristischen Dehnungsgrad v_t eindeutig bestimmt und nimmt linear mit diesem zu. Sie ist also nach v_t gemessen unabhängig vom Quellungszustand, in welchem die Deformation stattfand.

2. Die Adsorptions-Do der in Alkohol-Azeton-Gemischen gedehnten Fäden nimmt gleichfalls nahezu linear mit dem charakteristischen Dehnungsgrad v_t zu; sie ist unabhängig von einer eventuellen zwischengeschalteten Trocknung. Die in 100 Proz. Alkohol gedehnten Fäden weichen in dem Sinne von den erstgenannten Fäden ab, daß die Doppelbrechungswerte bei den niedrigen Dehnungsgraden höher liegen. Bei höheren Dehnungsgraden liegen die Adsorptionsdoppelbrechungswerte sämtlicher Fadenreihen auf derselben Kurve, wenn gegen v_t aufgetragen.

3. Die Stäbchen-Do der in 83,3 Vol.-Proz. Alkohol + 16,7 Vol.-Proz. Azeton gedehnten Fäden nimmt ebenfalls linear mit v_t zu, ist aber in hohem Maße abhängig von der Vorgeschichte der Fäden. Eine Trocknung vor den Imbibitionsversuchen hat eine beträchtliche Erniedrigung der Stäbchen-Do zur Folge. Bei in 100 Proz. Alkohol deformierten Fäden, die nicht getrocknet wurden, nimmt $f_s S$ zuerst langsamer, oberhalb $v_t = 1{,}5$ schneller zu als für die im Gemisch gedehnten Fäden.

Die Eigen-Do $f_e E$ repräsentiert den Ordnungszustand aller im Gel anwesenden anisotrop polarisierbaren Molekülglieder. Sie ändert sich sowohl mit variierender Orientierung der kristallinen Bereiche als mit Orientierungsänderungen in den amorphen Bereichen. Hingegen ist zu erwarten, daß die Adsorptions-Do $f_a \cdot A$ vor allem empfindlich sein wird für das Geschehen in den amorphen Gebieten des Gels. Sie wird sich ändern, wenn die mittlere Lage der Molekülglieder zur Achsenrichtung des Fadens sich ändert, aber auch wenn bei gleichbleibendem Quellungsgrad das Mengenverhältnis amorph:kristallin einer Änderung unterworfen wird. Eine Vergrößerung der Menge amorphen Materials auf Kosten des kristallinen Anteils wird sich äußern in einer Erhöhung von $f_a \cdot A$.

Die Beziehung zwischen der Stäbchen-Do und der Orientierung im Gel ist verwickelter. Zuerst spielt hier das wohl oder nicht Vorhandensein einer „Ordnung in kleinsten Bereichen" der kristallinen Gebiete im isotropen Gel eine große Rolle[18]). Ist eine solche Ordnung vorhanden und bleibt diese während der Dehnung bestehen, so kann die Änderung der Stäbchen-Do bei der Deformation doch nur dann als Maß für die Orientierung der kristallinen Bereiche betrachtet werden, wenn das Verhältnis amorph:kristallin sich nicht wesentlich ändert. Es ist nun leider nicht möglich, positive Aussagen zu machen über dieses Verhältnis. Wohl kann man erwarten, daß es sich bei der Dehnung fortwährend ändern muß. Man kann sich eine Dehnung um das Dreifache der Ausgangslänge, wie sie im optimalen Fall bei den Nitrozellulosefäden erreichbar ist, bei einem niedrigen Quellungsgrad wie $q = 2$ überhaupt nur dann vorstellen, wenn man annimmt, daß während der Deformation kristalline Bereiche an bestimmten Stellen neu gebildet werden und an anderen Stellen in amorphe Bereiche übergehen. Die Änderung des durchschnittlichen Mengenverhältnisses amorpher zu kristalliner Nitrozellulose kann sowohl zugunsten der Menge amorpher wie der Menge kristalliner Substanz sein.

Eine Abspiegelung dieses Verhaltens kann man erkennen aus den q—v_s-Kurven der Fig. 2. Eine Vergrößerung des Quellungsgrades während der Dehnung deutet auf eine Zunahme des quellbaren amorphen Materials, Volumverkleinerung dagegen auf ein Vorherrschen des Kristallisationsvorgangs. In Alkohol-Azeton-Gemischen nimmt bei der Dehnung die Menge des amorphen Materiales anfänglich zu, bei höherer Dehnung gewinnt die Kristallisation die Oberhand. Es ist zu erwarten, daß die Kristallisationstendenz in den gespannten Fäden sich um so besser auswirken kann, je nachdem die Kettenteile sich freier gegeneinander bewegen können (natürlich ohne dabei zu lose zu werden, das heißt in Lösung zu gehen). Dies äußert sich deutlich im Verhalten des Fadens bei der Dehnung in 100 Proz. Alkohol. In diesem Medium, das eher als Imbibitions- wie als Quellungsmittel wirkt, findet im

[18]) P. H. Hermans und P. Platzek, siehe Fußnote 3.

Anfang wieder eine Zunahme der Menge amorphen Materiales statt (Zunahme des Quellungsgrades); bei höheren Dehnungsgraden bleibt der Quellungsgrad nun aber konstant. Die Möglichkeit der Rekristallisation ist also tatsächlich geringer als im azetonhaltigen Medium.

Es ist auch klar, daß die relative Zunahme des Quellungsgrades bei der Dehnung in Alkohol größer sein muß als im Alkohol-Azeton-Gemisch. Der Anfangsquellungsgrad in der ersten Flüssigkeit ist ja kleiner, die Fadenmoleküle behindern sich gegenseitig mehr als bei Anwesenheit von Azeton im Quellungsgemisch, das System muß zur Orientierung zuerst mehr aufgelockert werden. Diese Auflockerung (Vergrößerung der Menge amorpher Nitrozelluloseketten) muß eine Erhöhung der Adsorptions-Do bei den niedrigen Dehnungsgraden zur Folge haben. Diese haben wir tatsächlich gefunden (Fig. 8—11); bei der Dehnung in 100 Proz. Alkohol nimmt $f_a A$ anfänglich stärker zu als im Alkohol-Azeton-Gemisch.

Man kann also mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit feststellen, daß bei der Dehnung eines isotropen Nitrozellulosefadens in 100 Proz. Alkohol zuerst ein Losreißen von Molekülteilen aus den kristallisierten Bereichen stattfindet unter gleichzeitiger Orientierung dieser Kettenteile[19]). Erst wenn eine genügende Menge amorpher Nitrozellulose die kristallinen Bereiche umgibt, werden auch letztere orientiert. Eine Bestätigung dieser Hypothese haben wir in der Stäbchendoppelbrechungskurve (Fig. 7), aus der hervorgeht, daß die Orientierung der kristallinen Bereiche beim Anfang der Dehnung für die in 100 Proz. Alkohol gequollenen Fäden langsamer geschieht als für die im Alkohol-Azeton-Gemisch gequollenen Fäden. Mit zunehmendem Dehnungsgrad nimmt die Orientierungsgeschwindigkeit des kristallinen Anteils in Alkohol zu; dagegen bleibt sie bei der Deformation im azetonhaltigen Quellungsmittel während des ganzen Dehnungsvorgangs nahezu konstant. Die drei Vorgänge: Loslösen und Anwachsen von kristallinem Material, Orientierung der Molekülteile in den amorphen Bereichen und Orientierung der kristallinen Bereiche gehen also bei der Deformation in Alkohol-Azeton-Gemischen gleichzeitig und untrennbar vor sich, während sie bei der Dehnung in Alkohol einigermaßen zeitlich getrennt sind.

Es ist nicht möglich, aus den in dieser Arbeit mitgeteilten optischen Messungen eine Aussage hinsichtlich der absoluten Werte der Orientierungsfaktoren f_e, f_a und f_s zu machen. Die dazu erforderliche Eigen-Do unserer Nitrozellulose bei idealer Orientierung ist nicht bekannt. Es wäre möglich, die gefundenen $f_e \cdot E$-Werte mit den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Do von Nitroramie verschiedener Nitrierungsgrade zu vergleichen. Eine Berechnung des Faktors f_e auf dieser Grundlage scheint uns aber wenig zuverlässig[20]).

Über den Wert der Adsorptions-Do einer Imbibitionsflüssigkeit bei idealer Orientierung des Gels läßt sich überhaupt nichts sagen. Es bleibt dann die Stäbchen-Do noch übrig. Diese kann man prinzipiell nach der Wiener'schen Theorie berechnen, wie Hermans und Platzek dies für ihre Hydratzellulosegele ausgeführt haben. Obgleich dabei tatsächlich nicht unvernünftige Resultate erhalten wurden, sind diese aber doch mit einer gewissen Willkür behaftet. Es ist auch nicht zu erwarten, daß unsere Fäden eine Stäbchen-Do aufweisen, die quantitativ nach Wiener zu berechnen ist, denn das Gel genügt gewiß nicht den von der Theorie geforderten Bedingungen (lange durchgehende Stäbchen, scharfe Phasengrenzen); außerdem ist es bisher nicht möglich, eine Methode anzugeben, welche die zur Berechnung benötigten Werte des relativen Volumens der Phasen liefern könnte.

Die Wiener'sche Theorie gibt für den Fall eines Systems mit einer Gerüstsubstanz vom Brechungsindex $n_1 = 1{,}52$ und einem Dispersionsmedium von $n_2 = 1{,}361$ bei einem relativen Volumen der festen Phase $\delta_1 = \frac{1}{1{,}4}$ (das ist also der idealisierte Fall unserer Nitrozellulose bei vollständiger Orientierung, imbibiert mit Äthylalkohol beim Quellungsgrad $q = 1{,}4$) eine Stäbchen-Do $S = 379 \cdot 10^{-5}$. Unser höchst orientierter Faden ($v_t = 3{,}26$) gab $f_s \cdot S = 211 \cdot 10^{-5}$. Dieser Faden hatte aber gewiß einen höheren Orientierungsfaktor als $\frac{211}{379} = 0{,}56$, wie aus den anderen Messungen (z. B. den Röntgendaten) hervorgeht. Die wirkliche Stäbchen-Do ist also beträchtlich kleiner als der ideale theoretische Wert, was wohl auf Rechnung des Umstandes zu stellen ist, daß ein Teil der Nitrozellulose die amorphen Bereiche des Gels bildet. Eine Berechnung lehrt, daß dieser Umstand tatsächlich die Stäbchen-Do erheblich herabsetzen kann[21]).

[19]) Diese Orientierung geht hervor aus dem sofortigen Ansteigen der Eigendoppelbrechung bei kleinen Dehnungsgraden für die in Alkohol gequollenen Fäden.

[20]) Siehe dazu P. H. Hermans, Kolloid-Z. 98, 62 (1941).

[21]) Außerdem enthält die den experimentellen Kurven entnommene Differenz noch den unbekannten Anteil $f_a(A'_{1,361} - A'_{1,550})$, der nicht in Rechnung gebracht werden kann.

Es ist noch nicht recht deutlich, was der Grund dafür ist, daß zuvor getrocknete Fäden eine kleinere Stäbchen-Do $f_s \cdot S$ aufweisen als die sofort nach der Dehnung imbibierten Fäden. Es kann aber wenig Zweifel darüber bestehen, daß auch dieser Effekt in Zusammenhang mit einer Änderung im Mengenverhältnis amorpher zu kristalliner Nitrozellulose stehen muß.

Zusammenfassung.

1. In Äthylalkohol und Gemischen von Äthylalkohol und Azeton gedehnte Nitrozellulosefäden werden auf ihr polarisationsoptisches Verhalten während und nach der Deformation hin untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß die Rolle der Spannungsdoppelbrechung bei diesen Objekten vernachlässigt werden darf.

3. Durch Imbibition der gedehnten Fäden mit einer Reihe von Alkoholen bzw. Lösungen von Kaliumquecksilberjodid in Äthylalkohol ist es möglich, glatte Doppelbrechungskurven zu erhalten, die qualitativ denjenigen entsprechen, welche die Wiener'sche Theorie der Stäbchendoppelbrechung voraussagt. Ein quantitativer Vergleich zwischen gemessener und berechneter Stäbchendoppelbrechung ist aber nicht möglich. Eine „v_t-Beziehung" für die Stäbchendoppelbrechung existiert nicht.

4. Die Adsorptionsdoppelbrechung wird in ihrer Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bestimmt bei Imbibition mit Toluol, Tetrachloräthan und einer alkoholischen Kaliumquecksilberjodidlösung. Gegen den experimentellen Dehnungsgrad v aufgetragen, fallen die gemessenen Werte dieser Doppelbrechungsart für Fäden, die in den verschiedenen Quellungsmedien gedehnt werden, in zwei Reihen auseinander, während sie als Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades v_t nahezu auf derselben Kurve liegen. Nur bei den niedrigsten Dehnungsgraden weichen die Werte für die in 100 Proz. Alkohol gedehnten Fäden etwas ab.

5. Die letztgenannte Abweichung führt zu einer Bestätigung der Hypothese, nach welcher im Gel bei der Dehnung ein fortwährendes Loslösen von Molekülteilen aus den kristallinen Bereichen und erneutes Kristallisieren anderer Molekülteile stattfindet. In 100 Proz. Alkohol als Quellungsmittel hat während der Deformation der Übergang des kristallinen Materials in amorphe Nitrozellulose die Oberhand, während die Anwesenheit von Azeton im Quellungsmedium einen günstigen Einfluß auf die Kristallisation hat, namentlich bei den höheren Dehnungsgraden.

Theoretische Betrachtungen über das Färben von Alizarin auf Wolle.

*Von Robert Haller (Riehen, Schweiz).**) (Eingegangen am 30. Mai 1942)

Im Prinzip ist zwischen der Färberei mit Alizarin auf vegetabilischen Fasern einerseits und animalischen Fasern andererseits kein Unterschied. Beide brauchen sowohl Farbstoff als auch eine Mittelsubstanz, die Beize, zur Produktion des technisch brauchbaren färbenden Effektes. In den Einzelheiten allerdings weichen die Färbemethoden da und dort erheblich voneinander ab.

Wir wissen, daß zum Färben von vegetabilischem Material eine ganze Anzahl von Methoden zum selben Ziel führt. Man kann normalerweise zunächst die Beize auf dem Substrat ablagern, um dann in einer Suspension des Farbstoffes auszufärben; es gelingt aber auch auf dem umgekehrten Wege, zuerst den Farbstoff auf dem Substrat niederzuschlagen, um nachträglich mit den Beizen zu behandeln. Letzteres Verfahren ist unter dem Namen „Erban-Specht'sches" Verfahren bekannt.

Auch bei der Wolle führt der Weg durch Vorbehandeln mit der Beize und Nachbehandeln mit dem Farbstoff zu brauchbaren Resultaten. In beiden Fällen wird grundsätzlich Alizarin in Lösung für die Prozedur verwandt; im Falle der Pflanzenfaser eine Lösung von Alizarin in Ammoniak, für die Wolle das in Wasser lösliche Na-Salz der Alizarinmonosulfosäure.

Ein großer Unterschied in den Applikationen läßt sich aber doch feststellen. Vor allem ist die Anwesenheit von Kalk für die Erzeugung eines widerstandsfähigen Rot auf Baumwolle unentbehrlich; auf Wolle ist der Kalk durchaus entbehrlich. Bei Baumwolle muß ein Dispersionsmittel zur Erlangung des leuchtenden Rot anwesend sein, ohne dasselbe bleibt die Färbung unansehnlich; bei Wolle ist ein Dispersionsmittel entbehrlich, da

*) *R. Haller hat seine Reihe von Veröffentlichungen über die Kolloidchemie der Färbevorgänge bereits in Band 11 der Kolloid-Zeitschrift, 1912, also vor 30 Jahren, begonnen. — Schriftleitung.*

auch ohne dasselbe auf in Beizen nachbehandelter Faser eine brauchbare Färbung entsteht. Die Dispersion des Lackes Aluminium-Kalzium-Alizarat in auf der Faser deponiertem Öl als Dispergiermittel geht erst bei höherer Temperatur, ca. 105° C, vor sich und wird in der Praxis durch Erhitzen in kochsalzhaltigen Färbebädern oder durch längeren Aufenthalt in einer Dampfatmosphäre von genannter Temperatur bewirkt. Die Wolle braucht zum Glück eine solche ihr keineswegs zuträgliche Nachbehandlung nicht.

Wir haben oben betont, daß der bei der Baumwolle unentbehrliche Kalk beim Färben von Wolle nicht in Betracht kommt. Der auf der Baumwolle fixierte Komplex wird als Aluminium-Kalzium-Alizarat bezeichnet und sind für denselben schon von verschiedenen Forschern Formeln aufgestellt worden. Die letzten in der Literatur über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten sind die von Hofmann[1]) und die von Rutishauser[2]). Ob die eine oder andere beider den Nagel auf den Kopf getroffen hat, steht hier nicht zur Diskussion.

Da nun aber bei der Färbung der Wolle in Alizarin der Kalk nicht anwesend zu sein braucht, so kann man daraus folgern, daß der auf der Wolle befindliche Komplex nur aus Aluminium-Alizarat bestehen kann.

Nun kennen wir aber 2 Färbemethoden für Alizarinrot auf Wolle; die erste arbeitet in der Weise, daß zunächst das Material mit dem Metallsalz behandelt wird, so eine gewisse Menge Metalloxyd bindet, worauf in einem Bade von meistens Alizarinsulfosäure die Färbung erfolgt. Eine Suspension von Alizarin statt der Sulfosäure ergibt ebenfalls brauchbare Resultate. Die zweite Methode arbeitet in der Weise, daß die Faser in einer Lösung des Na-Salzes der Alizarinmonosulfosäure schwach sauer gefärbt wird und die so erhaltene bordeauxrote Färbung mit Metallsalz nachbehandelt wird. Man unterscheidet zwischen „Vorbeize" und „Nachbeize".

Über die Art der Fixierung der Metallsalze auf der Wollsubstanz scheint auch heute noch keine Einigkeit zu herrschen. Die älteren Forscher Liechti und Hummel[3]) glauben an einen Einfluß der basischen und sauren Gruppen der Wolle, auch Knecht[4]) spricht von chemischer Bindung von Metalloxyd und Wollsubstanz. Georgievics[5]) vertritt den Standpunkt, es handle sich um Adsorption, Silbermann[6]) will nur eine Einlagerung, also einen rein mechanischen Vorgang zugestehen, und Ganswindt[7]) spricht gar von metallorganischer Verbindung. Witt[8]) unterordnet die Verbindung Wolle-Metalloxyd in den von ihm geschaffenen Begriff der festen Lösung.

Heermann[9]) erklärt die Bildung der Metall-Faserbindung in der Weise, daß zunächst die labile Verbindung Beize + Säure von der Faser gebunden werde, dann beim Waschprozeß die Säure entfernt und das Metalloxyd fixiert werden soll. Elöd[10]) neigt dazu, den Vorgang der Fixierung der Beize mehr als chemische Reaktion denn als Adsorption aufzufassen.

Wir besitzen aber heute eine Methode, um mit Sicherheit festzustellen, ob rein physikalische Fixierung oder chemische Fixierung vorliegt, in der physikalischen Kondensation[11]), die seinerzeit von mir zunächst nur für vegetabilische Fasern angewendet wurde, später aber von Okany-Schwarz[12]) mit Erfolg auch auf animalische Faser ausgedehnt wurde.

Es ist nach den Ergebnissen von Okany-Schwarz bei den Kondensationsversuchen für saure Färbungen auf Wolle nicht zweifelhaft, daß wir die Färbung von Alizarinsulfosäure (Alizarin SS) auf Wolle als chemische Verbindung von Faser und Farbstoff anzusehen haben. Ob aber beim umgekehrten Verfahren, der Vorbeize, dieselben Verhältnisse angetroffen werden, mußte der Versuch ergeben. Zunächst ergab die mikroskopische Untersuchung von Wollfasern, einmal auf Vorbeize, das andere Mal auf Vorfärbung gefärbt, das folgende Bild: Man erkennt in beiden Fällen eine homogene Färbung der Faser, ein Unterschied im Aspekt beider Färbungen ist mikroskopisch nicht festzustellen. Anders wird das Bild aber, wenn wir das von Reumuth[13]) empfohlene Quellungsmittel für die Wolle, 10 Proz. NaOH, zu der rot gefärbten Faser fließen lassen. Das durch Vorfärbung mit Alizarinsulfosäure, dann durch Beizennachbehandlung erhaltene Rot

[1]) Hofmann, Dissertation (Dresden 1937).
[2]) Rutishauser, Dissertation (Zürich 1940).
[3]) Liechti und Hummel, J. Soc. Chem. Ind. **13**, 356 (1894).
[4]) Knecht, Chemiker-Ztg. **12**, 471 (1888).
[5]) Georgievics, Mitt. Technolog. Gewerbemuseum (Wien 1894), 359.
[6]) Silbermann, Z. Farben- u. Textilchem. **2**, 138 (1903).
[7]) Ganswindt, Theorie und Praxis der modernen Färberei II (1903), 8.
[8]) Witt, Lehne'sche Färber-Ztg. **2**, 1.
[9]) Heermann, Lehne'sche Färber-Ztg. **15**, 165.
[10]) Elöd, Kolloid-Beih. **19**, 298 (1924).
[11]) Melliands Textilber. **1925**, 669
[12]) Okany-Schwarz, Dissertation (Zürich 1933); Helv. chim. acta **17**, 761 (1934).
[13]) Reumuth, Dissertation (Aachen 1937/38).

verändert unter Quellung der Faser rasch seine Farbe von Gelbrot nach Blauviolett, der Farbe des Na-Alizarates. Die auf Vorbeize erhaltene Färbung ist viel widerstandsfähiger, die Faser quillt, eine Farbtonveränderung ist zunächst nicht festzustellen. Beide Farblacke sind also in verschiedenem Zustand auf der Faser. Dieses Resultat kann keineswegs verwundern, wenn man bedenkt, daß die Färbung in Alizarin S die einer sauren Färbung ist, welche festgestelltermaßen eine chemische Verbindung zwischen Wollsubstanz und Farbstoff, welche Art ist nicht bekannt, darstellt, während die Vorbeize nur eine Adsorptionsverbindung von Tonerde mit dem Substrat ist. Im ersten Fall tritt die Beize mit der Färbung in Verbindung, im zweiten Fall aber tritt der Farbstoff in den Adsorptionskomplex ein und ist es mehr als zweifelhaft, daß dadurch der Charakter der Adsorptionsverbindung geändert werden könnte.

Wir haben also im Falle der Vorbeize eine Parallele zweifellos in den diazotierbaren Farbstoffen auf Baumwolle, wo erst die Adsorptionsverbindung Diazofarbstoff-Faser gebildet wird, aus welcher dann durch Diazotieren und Kuppeln erst der wertvolle Farbstoff gebildet wird. Am Charakter als Adsorptionsverbindung wird durch diese Operationen nichts geändert.

Auf welche Art, ob adsorptiv oder chemisch, die Fixierung der beizenden Metalloxyde auf der Wollfaser vor sich geht, ist leider trotz einer großen Zahl von Untersuchungen in dieser Richtung noch keineswegs mit genügender Sicherheit festgelegt. Die amphoteren Gruppen der Wolle werden immer wieder ins Treffen geführt, aber dann erfolgen neue Beobachtungen, welche Bedenken gegen die bisherigen Anschauungen erwecken. Ich möchte auf eine solche hinweisen, die sich wenig in Einklang mit der auch neueren Theorie der Wollbeizung bringen läßt. Wir lesen überall[14]), daß Wolle aus Alaunlösungen in der Hitze Schwefelsäure aufnehme. Nun ist aber bemerkenswert, daß eine in Kongorot gefärbte Wolle in konz. Alaunlösung beim Kochen keine Farbänderung erleidet, während in dieselbe Lösung getauchtes Kongorotpapier blau wird. Man könnte bei der Diskussion dieses Versuches vielleicht einwenden, daß im Falle der Behandlung der kongogefärbten Wolle in heißer Alaunlösung die sich nach älteren Angaben[15]) bildende freie Schwefelsäure von der Wollsubstanz bzw. deren angeblichen basischen Gruppen in Beschlag genommen wird und so nicht zur Wirkung auf das Kongorot gelangen kann. Es scheint nun aber durchaus unwahrscheinlich, daß die Säure in „statu nascendi" das Kongorot nicht beeinflussen sollte, um so mehr, als v. Georgievics fand, daß in Alaun gebeizte Wolle gegenüber Kongo saure Reaktion zeigen soll, was ich allerdings nicht bestätigen kann.

Es besteht die Möglichkeit, daß man auf Vorfärbung bzw. Vorbeize vermittelst der Haller-Ruperti'schen physikalischen Kondensationsmethode Aufschluß über die Art der Ablagerung des Lackes im einen und im anderen Falle bekommen könnte. Zu dem Zwecke wurden einerseits Vorfärbungen im Alizarinrot S hergestellt und diese einmal mit Chromaten, dann mit Alaun nachbehandelt. Andererseits wurde in Chrom und Alaun auf dem üblichen Wege vorgebeizte Wolle in Alizarinrot S ausgefärbt. Man erhält so die bekannten bordeauxbraunen Farbtöne mit Chrom und die scharlachroten mit Tonerde. Zunächst wurden die vorgefärbten und dann in Metallsalz nachbehandelten, sodann die vorgebeizten und nachgefärbten in Alkohol im zugeschmolzenen Glasrohr 2 Stunden bei 120° C erhitzt. Nach dieser Zeit wurden die gefärbten Fasern untersucht, aber bei keiner der Proben irgendeine Inhomogenität festgestellt. Anders war das Bild nach einem zweistündigen Erhitzen derselben Wollproben in Glyzerin bei 140° Bé. Die Vorfärbung in alizarinmonosulfonsaurem Natrium und nachheriger Behandlung in Beize zeigt den Charakter einer homogenen Färbung; die Färbung auf Vorbeize dagegen ist inhomogen geworden und zeigt den Charakter einer rein physikalischen Färbung. Wir können aus diesen Befunden folgendes schließen: vor allem ist die Färbung in der Monosulfosäure des Alizarins der der sauren Färbung an die Seite zu stellen. Der Farbstoff geht mit der Wollfasersubstanz eine chemische Verbindung ein. Mit diesem Faser-Alizarin-Komplex reagiert nun weiter das Metalloxyd der Beize, welches wohl mit den Hydroxydgruppen des Farbstoffes in Vereinigung tritt[16]). Der chemische Charakter dieser Färbung steht also eindeutig fest. Anders bei der Färbung auf Vorbeize. Es scheint schon fraglich, ob die Verbindung Faser-Metalloxyd etwas anderes darstellt als eine Adsorptionsverbindung; das Verhalten bei der physikalischen Kondensation läßt schon auf recht labile Verbindung des Lackes mit dem Substrat schließen. Es ist jedenfalls anzunehmen, daß die Nachfärbung auf das adsorbierte Metall-

[14]) Knecht, Chemiker-Ztg. **12**, 112 (1900); v. Georgievics, Mitt. des technolog. Museums in Wien (1894).

[15]) Hovrez, Mon. scienc. **1872**, 598.

[16]) Helv. chim. acta **21**, 848.

oxyd den labilen Charakter des Komplexes Vollsubstanz-Lack kaum wesentlich beeinflussen dürfte. Diese Feststellungen machen es wahrscheinlich, daß die Färbung auf Basis von Vorfärbung mit dem Na-Salz der Alizarinmonosulfosäure identisch ist in ihrem Charakter, welchen man beim Färben von Wolle in sauren Farbstoffen erhält. Die Färbung auf Vorbeize entspricht dagegen durchaus einer Färbung von Alizarin auf vegetabilischer Faser, ist also als Adsorptionsverbindung zu bezeichnen.

Ich habe nun 2 Proben Wolle, welche durch längere Behandlung in konz. Ammoniak in die Elemente aufgelöst worden waren[17]), einmal in alizarinmonosulfosaurem Na gefärbt, dann mit Alaun behandelt, das andere Mal zuerst in Alaun in der Wärme behandelt und dann im genannten Farbstoff ausgefärbt. Das Ergebnis war makroskopisch nahezu identisch, was Farbton und Intensität der Färbung anbelangt. Mikroskopisch erwies sich die Färbung der Rindenzellen nach der ersten Färbungsart als intensiver als die nach der zweiten. Der Unterschied ist nicht groß. Bei der Untersuchung im polarisierten Licht bei × Nicols aber fällt auf, daß nur die Partien noch nicht desorganisierter Fasern aufleuchten, während die isolierten Zellen vollkommen schwarz erscheinen. Festzustellen war ferner auch hier, daß der Sitz der Färbung nur in den Rindenzellen war, während die Epidermiszellen ungefärbt blieben.

Es ist nun vielleicht nicht ganz unnötig, an der Wollfärbung in Alizarin alle die Reaktionen zu versuchen, die ich seinerzeit bei der Untersuchung der Baumwollfärbung anwandte[18]).

Behandelt man eine Färbung im alizarinmonosulfonsauren Natron von schmutzig braunroter Färbung mit Ammoniak, so findet ein Farbenumschlag nach rotviolett statt, mit Natronlauge ist der Farbton blauviolett. Während aber Ammoniak keinen Farbstoff von der Faser abzieht, färbt sich die verdünnte Lauge blauviolett. Wir wissen aus früheren Untersuchungen, daß Alizarinrotfärbungen auf Baumwolle nach dem Färben, ungedämpft, noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit insofern besitzen, als es beispielsweise gelingt, das Aluminium im Alizarat durch Eisen zu ersetzen. Dieser Austausch von Metalloxyden vollzieht sich schon in der Kälte beim Einlegen der Probe in eine verdünnte Lösung von Ferrichlorid. Behandelt man entsprechend 2 Färbungen in Alizarinrot auf Wolle, die eine auf Vorbeize, die andere, die direkte Färbung, nachbehandelt mit Tonerde, in einer verdünnten Eisenchloridlösung, zunächst in der Kälte, so wird man keine Farbtonveränderung feststellen können. In der Hitze aber findet auch hier die Farbtonänderung von Scharlachrot nach Dunkelblau statt.

Wir finden in den angezogenen Beziehungen zwischen der Baumwollfärbung und der Wollfärbung weitgehende Übereinstimmung im Verhalten. Es scheint allerdings, daß die auf der Baumwolle abgelagerten Alizarate reaktionsfähiger sind als die auf der Wolle befindlichen, da die gekennzeichneten Reaktionen im ersten Fall schon in der Kälte, im zweiten Fall aber erst in der Wärme erfolgen.

Elöd hat nun seinerzeit aufmerksam gemacht darauf, daß Wolle in Aluminiumsulfatlösungen unter gleichzeitigem Abbau von Keratin Aluminiumhydroxyd abscheidet und auf der Faser ablagert.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf einen Versuch hinweisen, bei dem es gelingt, ohne weiteres die erfolgte Ablagerung des Metalloxyds zu beobachten. Kocht man Wolle in verdünnter, zunächst hellgelb gefärbter Lösung von Ferrichlorid, so wird man bei ca. 80° C eine orange Färbung der Lösung auftreten sehen, die meiner Ansicht nach auf durch Dissoziation des Salzes erfolgte Bildung von Ferrihydroxydsol zurückzuführen ist. Bei weiterem Erhitzen trübt sich die Lösung und wird völlig undurchsichtig. Die Wolle färbt sich darin gelb, und die Farbe ist nicht auswaschbar. Färbt man nun in Alizarin-Suspension, so erhält man wie bekannt schwarzviolette Färbung.

Schon Elöd hält dafür, daß bei seinem Versuch mit Aluminiumsulfat das gebildete Aluminiumhydroxyd sich kolloid in der Wollsubstanz ablagert.

Da die verdünnte Ferrichloridlösung auch ohne Wolle das gekennzeichnete Verhalten beim Erhitzen zeigt, müssen wir bei Anwesenheit von Wolle folgenden Vorgang als wahrscheinlich annehmen. Die Ferrichloridlösung dringt beim Erwärmen in die Fasersubstanz ein und bei 80° C vollzieht sich der Vorgang der Dissoziation in der Faser und außerhalb der Faser. Das Ferrihydroxyd lagert sich also in der Faser wohl adsorbiert an der Oberfläche der Spindelzellen ab, wobei nebenbei noch eine Adsorption auf der äußeren Oberfläche der Faser statthat, vielleicht auch ein Abscheiden des Hydroxyds an den Stellen, wo die Schuppen zusammenstoßen, was an der schwarzen Umrandung derselben unter dem Mikroskop kenntlich wird.

[17]) Kolloid-Z. **75**, 212 (1936).
[18]) Helv. chim. acta **21**, 302, 844; **23**, 466.

Es erscheint zweifellos, daß die Ansicht von Elöd bezüglich der kolloiden Einlagerung auf Richtigkeit beruht, wobei noch ein Umstand diese Anschauung stützt; legt man nämlich eine solche mit Ferrichlorid behandelte Faser in angesäuerte Ferrozyankaliumlösung ein, so färbt sie sich langsam blau, ein Beweis, daß das Ferrihydroxyd noch seine volle Reaktionsfähigkeit erhalten hat.

Einen direkten Beweis für die Abscheidung gewisser Mengen Aluminiumhydroxyd erblicke ich noch in der folgenden Beobachtung: Ich habe Aluminiumsulfat chemisch rein mit destilliertem Wasser in einer Quarzeprouvette zum Sieden erhitzt. Vor dem Kochen beobachtet man, nach vorausgegangener restloser Lösung des Aluminiumsulfates, eine kräftige Schlierenbildung, trotz kongosaurer Reaktion der Lösung. Diese Trübungen können kaum von etwas anderem herrühren als von Abscheidungen kleiner Mengen Aluminiumhydroxyd, wie dies übrigens in viel stärkerem Maße für Ferrichlorid festgestellt wurde. Beim Erkalten setzt sich der Niederschlag zu Boden und ist dann abfiltrierbar und zeigt die Bildung von Aluminat in verdünntem NaOH.

Auf Grund dieser Feststellungen können wir uns nun ein Bild von der Art der Färbung in Beizenfarbstoffen auf Wolle im allgemeinen und von der Alizarinrotfärbung im besonderen machen.

Was die Vorfärbung anbelangt, d. h. die vorausgehende Behandlung in der Lösung des alizarinmonosulfonsauren Natrons, so ordnet dieselbe sich vollkommen unter die schon früher fixierten Gesichtspunkte der Färbung der animalischen Faser in sauren Farbstoffen ein[19]), man hat es mit einer chemischen Verbindung von Wollsubstanz und Farbstoff bisher unbekannten Charakters zu tun. Eine nachträgliche Behandlung der primären Färbungen mit Beizsalzen, Aluminium- oder Chromsalzen gibt Veranlassung zu einer komplexen Metall-Farbstoff-Verbindung, was aber am primären Zustand der Farbstoff-Faser-Verbindung nichts ändert.

Anders das Färben auf vorgebeizter Ware. Hier lagert sich zweifellos kolloid Metallhydroxyd in der Wollsubstanz ab, möglicherweise an der inneren Oberfläche, und reagiert dann mit dem nachfolgenden Farbstoff unter Bildung der komplexen Metall-Farbstoff-Verbindung, dem Lack. Auch hier wird am primären Zustand nichts geändert. Wir haben es hier mit einer Verbindung auf physikalischer Grundlage zu tun.

Wiederholt möge sein, daß an diesen Vorgängen die Substanz der Schuppenzellen nicht beteiligt ist; Träger des färbenden Effektes sind immer die Rindenzellen.

Diese Verhältnisse zeichnen sich klar ab, wenn das Argument des Färbers, die Echtheitsbestimmung, vorgenommen wird. Es zeigt sich nämlich, daß im Falle der Vorbeizenfärbung, und zwar für Tonerde wie für Chrombeize, alle Proben, und zwar Walkproben, Pottingproben und Waschproben, sowie die Lichtechtheit, derjenigen der Färbungen zunächst mit dem Farbstoff mit darauffolgender Beizennachbehandlung entschieden überlegen sind.

Etwas rätselhaft erscheint mir aber folgender Umstand. Wenn wir eine mit Metallsalz vorbehandelte Wolle, sagen wir, im Na-Salz der Alizarinmonosulfosäure färben, so werden wir aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst die Bildung des Tonerdealizarates zu erwarten haben. Die schön scharlachrote Färbung deutet zum mindesten in diese Richtung. Nun sollte sich aber diese Verbindung lediglich im Ausmaße der durch die Wolle adsorbierten Tonerde bilden. Da wir aber stets gewisse Überschüsse an Farbstoff im Färbebad haben, so wäre keineswegs verwunderlich, wenn diese, nach gewissermaßen Sättigung der Tonerde, noch mit der Wollsubstanz selbst in der bekannten bordeauxroten Farbe in Verbindung treten würden, was aber zu einer sicherlich nicht unerheblichen Trübung des normalen Farbtons führen müßte. Diese Erscheinung ist aber nicht zu beobachten, und daß dies nicht eintritt, ist verwunderlich, und es verdient diese Feststellung sicherlich alle Beachtung.

Macht man das „experimentum crucis" und färbt in derselben Flotte des Na-Salzes der Alizarinsulfosäure weiße, lose Wolle und in Vorbeize gefärbte Wolle, so wird man tatsächlich die Feststellung machen, daß die rote Wolle eine erhebliche Trübung erleidet. Färbt man lose, weiße Wolle, auf Vorbeize rot gefärbte Wolle, zuletzt in Alaun behandelte vorgebeizte Wolle zusammen im selben Färbebad in Alizarin S (Na-Salz der Alizarinmonosulfosäure), so nimmt die weiße Wolle den bekannten rotbraunen Farbton an, die Färbung auf Vorbeize wird merklich getrübt, während die vorgebeizte Wolle den normalen roten Farbton annimmt, trotz deutlichem Überschuß an Farbstoff. Diese Verhältnisse sind durchaus nicht klar und bedürfen der Aufklärung.

Zusammenfassung.

Es wird auf den Unterschied aufmerksam gemacht, der die beiden Methoden der Färbung von Beizenfarbstoffen im allgemeinen und Alizarin

[19]) Helv. chim. acta **17**, 765 (1934).

im besonderen auf Wolle betrifft. Dabei ist bemerkenswert, daß ohne allen Zweifel die Färbung auf vorgebeizte Ware einen Komplex Faser-Farblack liefert, dessen Zustandekommen lediglich auf physikalischen Grundlagen beruht.

Die durch Vorfärbung und nachträgliche Behandlung in Metallsalzen erzeugte Färbung zeigt aber das Verhalten der primären Färbung, welche als saure Färbung anzusehen ist und demzufolge nach den früher erfolgten Untersuchungen als chemische Verbindung von Fasersubstanz und Farbstoff zu bezeichnen ist.

Die Echtheitsbestimmungen bestätigten diese Ergebnisse im vollen Umfange.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Fa. Dr. Madaus & Co., Radebeul.

Fluoreszenz fester Stoffe im kompakten und dispergierten Zustand.

*Von A. Kuhn.**)

(Eingegangen am 20. Mai 1942)

A. Stand des Problems.

Für die Fluoreszenz von Stoffen im festen (kompakten) und im gelösten Zustand sind 3 Fälle zu unterscheiden:

a) Die Substanz fluoresziert im festen und im gelösten Zustand
   1. in beiden Zuständen mit gleicher Farbe;
   2. die Fluoreszenzfarbe des festen Zustandes weicht von der der Lösung erheblich ab.

b) Die Substanz fluoresziert in Lösung, aber nicht im kompakten (festen) Zustand.

c) Der umgekehrte Fall: Nur die feste Substanz fluoresziert, nicht aber die Lösung.

Der Fall a) 1. ist der normale, häufige; zu ihm sind keine Bemerkungen zu machen, wohl aber zu den Fällen a) 2. und b). Hier finden sich in der Literatur eine große Reihe von Beobachtungen, sozusagen einfach botanisiert, für die besondere Beziehungen zum Lösungsmittel, Dispersitätsgrad usw. beschrieben werden. Tatsächlich läßt sich aber die Phänomenologie dieser Fluoreszenzerscheinungen einheitlich unter dem oben bezeichneten Gesichtspunkt darstellen. Dabei werden auch die Beziehungen zum Dispersitätsgrad ohne weiteres klar, wie aus den zu beschreibenden Versuchen hervorgeht. Aus diesen Versuchen ergeben sich weiterhin gewisse Erkenntnisse über den Mahlvorgang binärer Gemische. Die unter a) 2. und b) zu beschreibenden Erscheinungen geben eine bisher nicht beachtete experimentelle Möglichkeit, Aussagen über den Verteilungszustand eines Stoffes in einer Verreibung zu machen, die bisher nicht möglich waren.

Als Beispiele für den Fall a) 1. sind zu nennen die bekannten Fluoreszenzerscheinungen bei Uranylnitrat, Aesculin, Chininbisulfat, Hydrastininhydrochlorid, Na-salizylat usw.

Die Erscheinungen des Falles a) 2. sind bisher wenig beachtet worden. Wir wiesen 1935 (14) darauf hin, daß z. B. Trypaflavin im festen, kompakten Zustand orange, in molekularer Lösung aber grün fluoresziert. Das Gleiche gilt für Uranin, das in Substanz dunkelrot, in molekularer Lösung leuchtend grün fluoresziert. Hierher gehören noch Thiazolgelb und das Akridinorange, auf das S. Strugger (13) neuerdings das Augenmerk richtete, indem er die hier diskutierte Änderung der Fluoreszenzfarbe zu Vitalfärbungen ausnützte; darauf wird noch zurückzukommen sein.

Als Beispiel für den Fall b) ist zunächst als besonders markant das Chlorophyll zu nennen. Es ist als feste Substanz ohne jede Fluoreszenz, fluoresziert aber gelöst rot.

Zu Fall b) gehören weiterhin: Fluoreszein (1, S. 16), Eosin [Reimann (3), W. Lenz (4)], Naphthalinrot [W. Lenz (4)], Phloridzin, Querzitrin, Chinasäure, Kumarin [G. Klein und H. Linser (5)], seltene Erden [M. Haitinger (15)].

Fall c) wird veranschaulicht durch das Bariumplatinzyanür, das im festen Zustand fluoresziert, in molekularer Lösung dagegen nicht [Danckwortt (1), S. 16, K. Borgmann (2)].

B. Die Fluoreszenz im dispergierten Zustand.

Bisher wurde in diesen Ausführungen von der Fluoreszenz der festen Substanz im Sinne des kompakten Zustandes, z. B. in Form eines feinen Pulvers, gesprochen, das meist kristallisiert war, im Gegensatz zu seiner Lösung in einem flüssigen Dispersionsmittel. Im folgenden soll davon unterschieden werden der dispergierte feste Zustand

*) *Alfred Kuhn, der erste und langjährige Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, veröffentlichte seine erste kolloidchemische Abhandlung in Band 14 der Kolloid-Beihefte im Jahre 1922, also gerade vor 20 Jahren. — Schriftleitung.*

der fluoreszierenden Substanz, z. B. wenn die Substanz adsorbiert oder mit einem festen Dispersionsmittel verrieben war.

Über die Fluoreszenz solcher fester disperser Systeme läßt sich das bisherige Erfahrungsmaterial wie folgt zusammenfassen:

Die Fälle a) 1. und c): a) Da die Substanz im festen und gelösten Zustand fluoresziert, ist auch für das Adsorbat wie für eine Verreibung anzunehmen, daß die Substanz auch in diesem Zustand fluoresziert. Das ist auch der Fall, wie Versuche von Danckwortt (6) und eigene Versuche (7) zeigen. Allerdings war über die Ausdeutung der Versuche eine Diskussion entstanden, zu der folgendes zu sagen ist:

Danckwortt hatte an Verreibungen von Uranylnitrat festgestellt, daß eine 10proz. Verreibung mit Milchzucker, die er von einer bestimmten Firma bezog, schön gleichmäßig grün leuchtend aussah. Eine Verreibung von 1:100 der gleichen Substanz war im ganzen noch grün leuchtend und es konnten noch einzelne stark leuchtende Kristalle erkannt werden. Im Gegensatz dazu war eine von uns hergestellte Verreibung, die er untersuchte, in der Konzentration 1:10 ziemlich gleichmäßig helleuchtend, zeigte aber keine leuchtend hervortretenden Punkte. Die ebenfalls von uns hergestellte Verreibung 1:100 war schon dunkel violett und zeigte keine Abstufung gegen die Verdünnung 1:10. Fluoreszenzmikroskopisch konnte Danckwortt in dieser Konzentration 1:100 nur ganz vereinzelte gelb-grüne Kristalle erkennen. In einer von einer anderen Firma hergestellten Verreibung der Konzentration $1:10^5$ konnte Danckwortt mikroskopisch noch vereinzelte fluoreszierende Kristalle feststellen, während er in den von uns hergestellten Verreibungen schon von der Konzentration $1:10^3$ ab keine leuchtenden Kristalle mehr erkennen konnte.

Danckwortt war zu dem Schluß gekommen, daß diejenigen Verreibungen, bei denen man selbst in der Konzentration $1:10^5$ noch leuchtende Punkte erkennt, die technisch besseren seien. Demgegenüber waren wir zu dem genau entgegengesetzten Resultat gekommen unter Bestätigung der experimentellen Befunde Danckwortt's, daß nämlich das Verschwinden der Fluoreszenz ein Zeichen für eine besonders gute Mahlwirkung sei. Machte man im Mörser eine Handverreibung von Uranylnitrat, z. B. in der Konzentration $1:10^2$, so konnte man einzelne grüne Stellen erkennen, die sich auf einem dunkelvioletten Untergrund befanden. Wurde diese Handverreibung in eine Verreibungsmaschine gegeben (maschinell angetriebener Achatmörser), so verschwand die grüne Fluoreszenz, und das Pulver sah im ganzen dunkler violett aus. Wurde die Verreibung fortgesetzt, so entstand eine tiefdunkelviolette Färbung, die makroskopisch keine grüne Fluoreszenz mehr erkennen ließ und nur noch die dunkelviolette Fluoreszenz des verwendeten Milchzuckers zeigte.

c) Noch anschaulicher läßt sich dieser Vorgang demonstrieren an Verreibungen von Kalomel, das man zu Fall c) rechnen könnte.

Calomel fluoresziert in Substanz hellrosa. Wurde Calomel im Verhältnis 1:10 mit Milchzucker, der dunkelviolett fluoreszierte, mit der Hand im Mörser etwas gemischt, dann erhielt man ein hellrosa fluoreszierendes Pulver. Wurde nun mit der Hand verrieben, so entstand eine Farbe, die wesentlich mehr Violett enthielt. Wurde diese Verreibung mit der Maschine intensiv verarbeitet, so entstand eine dunkelviolette Fluoreszenz als Mischfarbe zwischen der Fluoreszenz des Milchzuckers mit der hellrosa Fluoreszenz des Calomels.

Es kann nun kein Zweifel bestehen, daß mit der zunehmenden Verreibungsarbeit insbesondere in einem maschinell angetriebenen Achatmörser zunehmend kleinere Teilchen entstehen müssen. Dies ergibt sich auch aus zahlreichen anderen Versuchen, bei denen die Teilchengröße durch Sedimentation direkt bestimmt wurde. Unter dem hier behandelten Gesichtspunkt ist für die Fluoreszenz von Mischungen solcher Substanzen, die im festen Zustand fluoreszieren, festzustellen, daß die eigene Fluoreszenzfarbe des fluoreszierenden Stoffes sehr bald verschwindet und einer Mischfarbe Platz macht, in der die an sich schwächere Fluoreszenz des Dispersionsmittels überwiegt. Wir hatten damals den Schluß gezogen, daß je besser die Verreibung ist, um so mehr die Eigenfluoreszenzfarbe des verriebenen Stoffes zurücktritt. In seiner Allgemeinheit ist dieser Schluß nicht zulässig, er bezieht sich nur auf die Fälle a) 1. und c), bei denen die Substanz selbst leuchtet. Für die Fälle a) 2. und b), bei denen die Substanz im festen Zustand in einer anderen Farbe oder gar nicht fluoresziert, wohl aber in Lösung, gilt diese Schlußfolgerung nicht, wie die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen. Es muß dabei noch berücksichtigt werden, daß sich die Substanzen auch verschiedenartig bei der Verreibung verhalten. Die hier beschriebenen Stoffe Uranylnitrat und Kalomel scheinen sich so zu verhalten, daß sie zwar zunehmend feiner verteilt werden, aber immer als diskrete Teilchen in dem dispersen System enthalten bleiben. Die weiter unten beschriebenen Farbstoffe verhalten sich physikalisch anders. Diese Befunde werden durch quantitative Messungen von I. Eisenbrand und G. Siewert (11) bestätigt. Diese Forscher stellen fest, daß bei Kalomel die Fluoreszenz schon in hohen Konzentrationen mit steigender Verdünnung abfällt. Diese Autoren machen leider keine Angaben über Dauer und Art ihrer Verreibung, obwohl sie darauf hinweisen,

daß bei der Ausdeutung solcher quantitativer Messungen von Fluoreszenzintensitäten die Verreibungszeit und das Verreibungsmittel angegeben werden müssen. Sie meinen, daß die verschiedenen Erklärungen, die Danckwortt und wir unseren Versuchen gegeben haben, nur scheinbar seien, weil nicht unterschieden wurde zwischen Fluoreszenzen, die an den festen Zustand und eine gewisse Kristallform und -größe gebunden sind, und solchen, bei denen die Lumineszenz eine innermolekulare Eigenschaft ist (Hydrastininhydrochlorid). Nun haben weder Danckwortt noch wir Hydrastininhydrochlorid untersucht und konnten demgemäß auch nicht diesen Unterschied diskutieren. An sich haben Eisenbrand und Siewert recht, wenn sie vermuten, daß bei Stoffen der ersten Art, wie Kalomel, die Fluoreszenz bei zunehmender Verreibung schwächer, bei Hydrastinin dagegen stärker wird. Der Unterschied liegt darin, daß Stoffe der ersten Art, wie Kalomel, zum Falle c) gehören, während Hydrastinin zum Falle a) 1. gehört. Auf diesen Unterschied wird noch zurückzukommen sein. Hinsichtlich der Diskussion über die Versuche von Danckwortt und uns kommen Eisenbrand und Siewert zu der richtigen Erkenntnis, daß mit der fluoreszenzmikroskopischen Methode von Danckwortt nur die groben Teilchen erfaßt werden können, daß aber daneben ein feiner verriebener Anteil besteht. Bei den von uns hergestellten Verreibungen entsteht eben der hochdisperse Anteil in einer so überwiegenden Menge, daß gröbere Teilchen nicht mehr aufzufinden sind.

Einige weitere Beobachtungen über den Unterschied zwischen dem kompakten Stoff und dem Pulver zitiert M. Haitinger (15) für Mineralien und Harze.

Fall b): 1. Chlorophyll.

Vom Chlorophyll ist bekannt, daß es im festen, kompakten Zustand nicht fluoresziert. Dagegen fluoresziert es in den Chloroplasten der grünen Pflanzenteile; es war nun über den Zustand, in dem es sich darin befindet, eine Erörterung entstanden.

R. Willstätter und A. Stoll [(8), S. 61] waren zu der Ansicht gekommen, daß das Chlorophyll im Chloroplasten nicht frei molekular gelöst, sondern wenigstens in der Hauptmenge sich in einem Adsorptionszustand befindet, der sein Löslichkeitsverhalten entstellt, d. h. in einem kolloiden oder einem diesen sehr ähnlichen Zustand (9). Diese Befunde schienen der Rotfluoreszenz des Chloroplasten zu widersprechen, da Chlorophyll im kolloiden Zustand nicht fluoresziert. K. Noack (10) zeigte nun, daß man Adsorbate aus molekularer Lösung an Aluminiumhydroxyd (Präparat C nach Willstätter) herstellen kann, die im trockenen Zustand eine leuchtende Rotfluoreszenz zeigen. Stellt man dagegen ein Adsorbat aus einer kolloiden Lösung her, so tritt keine Fluoreszenz auf. Verreibt man aber ein solches, nicht fluoreszierendes Adsorbat, dann beginnt es zu fluoreszieren. Nach etwa dreistündiger Verreibung ist das Maximum der Fluoreszenzhelligkeit erreicht. Man kann den Versuch außerordentlich einfach durchführen, indem man etwas Chlorophyll nimmt und dieses Aluminiumoxyd adsorbiert oder mit Milchzucker direkt trocken verreibt. Man erhält dann rot fluoreszierende Mischungen. Es liegt nun nahe, die rote Fluoreszenz dieser festen Stoffe mit der Fluoreszenz molekularer Lösungen von Chorophyll zu vergleichen. Subjektiv erscheint die Fluoreszenzfarbe praktisch gleich zu sein. Einen genaueren Einblick erhält man, wenn man die Wellenlänge der ausgestrahlten Fluoreszenzbande bestimmt. Wir haben dies in einem Spektrographen subjektiv durchgeführt und fanden die in Tabelle I wiedergegebenen Zahlen.

Tabelle I. Wellenlänge der Fluoreszenzbande von Chlorophyll in Verreibung und in molekularer Lösung.

Zustand des Chlorophylls	gemessene Wellenlänge in mμ
Verdünnung 1 : 10^3	
in 96 Proz. Alkohol	537
5 Stdn. verrieben in Milchzucker	538
Verdünnung 1 : 10^4	
in 96 Proz. Alkohol	523
in Milchzucker schwach verrieben	531
dasselbe 5 Stdn. verrieben	513

Es ergibt sich daraus, daß bei der Verdünnung 1 : 10^3 die Wellenlängen der Fluoreszenzbande der alkoholischen Lösung und der trockenen Milchzuckerverreibung praktisch identisch sind. Für die Verdünnung 1 : 10^4 zeigt sich, daß die Fluoreszenzbande in alkoholischer Lösung zwischen einer wenig und einer stark verriebenen trockenen Mischung in Milchzucker liegt. Es lassen sich durch Verreibung bei bestimmten Konzentrationen trockene Systeme herstellen, die in der gleichen Farbe fluoreszieren wie molekulare Lösungen von Chlorophyll. Wir ziehen daraus den Schluß, daß durch die intensive Verreibung das Chlorophyll in diesen Systemen in eine molekulare Verteilung übergeführt wurde. Man müßte sich den

Vorgang so vorstellen, daß das verhältnismäßig weiche Chlorophyll an den bei der Verreibung neu gebildeten Bruchstellen des festen Dispersionsmittels breitgeschmiert wird, wobei sich niedrig molekulare, vielleicht sogar monomolekulare Schichten bilden.

Diese Versuche, die bereits im Jahre 1935 durchgeführt und deren qualitative Ergebnisse an anderer Stelle damals veröffentlicht wurden (14), scheinen den Ergebnissen von I. Langmuir und Schäfer (12) zu widersprechen, die 1937 veröffentlicht wurden. Langmuir und Schaefer stellten fest, daß Chlorophyllmonoschichten auf Wasser und auf festen Stoffen keine Fluoreszenz zeigen. Langmuir beobachtete, wie er sich ausdrückt, mit blauem Licht, bei welchem er die rote Fluoreszenz einer Lösung von Chlorophyll in Benzin sehen konnte. Ließ er einen Tropfen einer solchen Lösung auf Wasser ausbreiten, dann verschwand die Fluoreszenz, sobald das Benzin verdampft war. Auch bei der Überführung einer solchen Monoschicht auf einen festen Körper wurde keine Fluoreszenz beobachtet. Er schließt aus seinen Versuchen, daß die Fluoreszenzeigenschaften des Chlorophylls mehr als Dispersion allein darstellen. Welches diese Eigenschaft sein soll, sagt er nicht. Im folgenden werden eine große Reihe von Versuchen beschrieben, die ganz allgemein zeigen, daß Stoffe, die im festen Zustand nicht fluoreszieren, wohl aber deren Lösungen (Fall b) auch als disperse Systeme bis zur Fluoreszenz der molekularen Lösung zu bringen sind. Ein anderer Einfluß als die mechanische Verreibung konnte bei diesen Prüfungen aufs Exempel niemals festgestellt werden. Es muß also angenommen werden, daß beim Chlorophyll besondere Verhältnisse dann vorliegen, wenn es in Berührung mit Wasser kommt, denn dies ist der einzige Unterschied zu unseren Versuchen, die in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wurden. Allerdings ist die Luftfeuchtigkeit noch vorhanden. Es sei bemerkt, daß Milchzucker nicht hygroskopisch ist und demgemäß nur die äußerst geringe ubiquitäre Wasserhaut besitzt.

2 Organische Farbstoffe

Wenn die Ansicht richtig war, die sich aus den Versuchen mit Chlorophyll entwickelte, daß durch die Verreibung Substanzen in eine monomolekulare Verteilung übergeführt werden können, dann mußte diese Vorstellung auch an solchen Stoffen geprüft werden können, die die Eigenschaft haben, als feste Stoffe nicht zu fluoreszieren, wohl aber in molekularer Lösung. Wie bereits oben unter Fall b) aufgeführt, existieren zahlreiche solcher Stoffe, z. B. unter den organischen Farbstoffen. Bei diesen Stoffen mußte durch Verreibung die Fluoreszenz der molekularen Lösung auftreten. Wir führten unsere Versuche mit Fluoreszein, Fluoreszin, Eosin und Jodeosin durch, über die folgendes zu berichten ist:

α) Fluoreszein.

Fluoreszein fluoresziert in festem Zustande nicht, worauf zuerst Lenz (4) hinwies und wie auch A. Reimann (3) in einer mehrstündigen Exposition einer Spektralaufnahme bestätigt hat. In wässeriger Lösung fluoresziert es bekanntlich außerordentlich stark mit einem grünlich-gelben Farbton. Einen Hinweis, daß dieser Farbstoff im feinverteilten Zustand Fluoreszenz zeigt, gab M. Haitinger (15), indem er Fluoreszein (auch Umbelliferon und Eosin) durch Eindampfen im fein verteilten Zustand gewinnt, worauf diese Stoffe fluoreszierten. Eine 10proz. Verreibung des Farbstoffes mit Milchzucker zeigte nach 4stündiger Verreibung noch keine merkliche Fluoreszenz. Eine Mischung 1:100 fluoreszierte unter der Quarzlampe dunkelbraun. Während der Verreibung ging die Fluoreszenz in eine ockergelbe Farbe über. Die Verreibung 1:1000 änderte ihre Fluoreszenzfarbe während 3stündiger Verreibung in Schwefelgelb mit grünem Stich. Die Verreibung D 4 zeigte nach 3stündiger Verreibungsdauer eine leuchtend grüngelbe Fluoreszenz, die der der molekularen Lösung völlig gleichkam.

a) Um zu einer objektiven Darstellung dieser Erscheinung zu kommen, deren subjektive Beobachtung leicht und außerordentlich eindrucksvoll ist, bestimmten wir zunächst die Lage der Fluoreszenzhauptbande subjektiv im Spektrographen. Die Wellenlänge der Fluoreszenzbande mußte sich dann in den Verreibungen mehr und mehr der Wellenlänge der wässerigen oder alkoholischen Lösung nähern. In der Tabelle II sind die Wellen-

Tabelle II. Verschiebung der Fluoreszenzbande in $m\mu$ in Verreibungen von Fluoreszein im Vergleich mit der wässerigen und alkoholischen Lösung.

Konzentration	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
unverrieben . . .	544	530*)	518*)
5 Stdn. verrieben .	532	520	507
Wasser	517	506	485
Alkohol	545	530	517

*) Die Verdünnungen 10^{-4} und 10^{-5} sind jeweils aus der vorhergehenden Verdünnung gewonnen, um eine homogene Verteilung zu erreichen. Daher rührt die Verschiebung auch in den als „unverrieben" bezeichneten Proben.

längen der Fluoreszenzbande für die Mischung und die 5stündige Verreibung in den Konzentrationen 10^{-3} — 10^{-5} und dazu die Wellenlängen der Fluoreszenzbande der wässerigen und alkoholischen Lösungen gleicher Konzentrationen des Farbstoffes aufgeführt. Man sieht, daß zunächst in den Verreibungen mit abnehmender Konzentration die Wellenlänge von 532 mμ bis auf 507 mμ bei 10^{-5} heruntergeht und sich gegenüber der weniger intensiv bearbeiteten Mischung dem Wert der wässerigen Lösung nähert und den der alkoholischen bereits überschreitet.

b) Zur objektiven Darstellung der Veränderung der Fluoreszenzfarbe in Richtung auf die Fluoreszenz der molekularen Lösung kann auch noch die Bestimmung der Fluoreszenzintensität für verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit von der Verreibungsdauer und der Konzentration dienen. Zerlegt man das Fluoreszenzlicht spektral und mißt die Intensität der einzelnen Spektralgebiete, so müßte man bei der Verdünnung 10^{-4} sich der Intensität des entsprechenden Wertes der wässerigen Lösung nähern. Die Intensitäten der anderen Spektralgebiete müßten den der wässerigen Lösung entsprechenden Wert haben. Da sich im Falle des Fluoreszeins eine grüne Fluoreszenzfarbe bei der Verreibung entwickelt, müßte also die Intensität des grünen Spektralgebietes entsprechend zunehmen.

Methodisches.

Die Messung wurde mit dem Pulfrichstufenphotometer vorgenommen in derselben Anordnung, die I. Eisenbrand und G. Siewert (11) angegeben haben. Das Fluoreszenzlicht wird spektral in 3 Gebiete, rot (615 mμ L 1), grün (530 mμ L 2), blau (480 mμ L 3) zerlegt und die Intensität im Vergleich zu einer konstant beleuchteten Barytscheibe bestimmt. Die Konstanz der Beleuchtungseinrichtung und der Quarzlampe werden ihrerseits gegen ein Uranglas, dessen Fluoreszenzintensität konstant ist, kontrolliert. Die Meßanordnung ist ausführlich an der zitierten Stelle beschrieben.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle III und Fig. 1 wiedergegeben, und zwar für die Verdünnungen 10^{-2} bis 10^{-4} und die drei oben angegebenen Spektralgebiete. Tabelle III und Fig. 1 zeigen, daß in der Verdünnung 10^{-2} auch nach 4stündiger Verreibungszeit nur äußerst geringe Fluoreszenzintensitäten vorhanden sind.

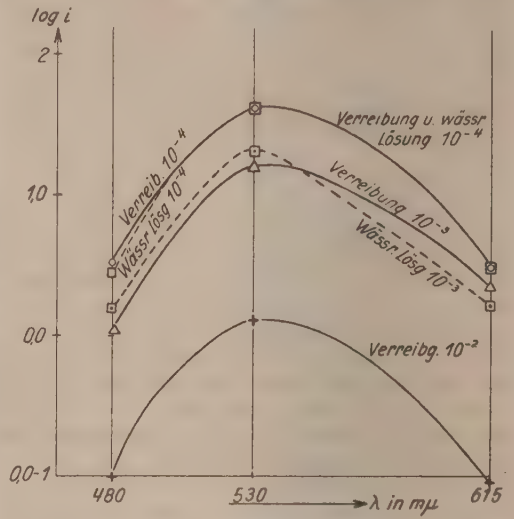


Fig. 1. Relative Fluoreszenzintensitäten von Fluoreszein nach jeweils 4stündiger Verreibung in den Verdünnungen 10^{-2} bis 10^{-4} im Vergleich zur wässerigen Lösung gleicher Konzentration.

Tabelle III. Relative Fluoreszenzintensitäten von Fluoreszein in Verreibung und in wässeriger Lösung in Abhängigkeit von der Verreibungsdauer. Intensität in Prozent der Intensität einer weiß beleuchteten Barytweißplatte.

Verreibungszeit (Stunden)	0	½	1	2	3	4	Wasser
10^{-2}							
λ 615 mμ (L 1)	0	0,2	0,3	0,3	0,7	0,8	—
530 mμ (L 2)	0,7	0,9	0,9	1,5	1,6	1,3	—
480 mμ (L 3)	0,6	0,3	0,3	0,3	0,4	0,09	—
10^{-3}							
λ 615 mμ	0,8	1,3	1,5	1,5	2,3	—	1,7
530 mμ	3,5	5,6	7,2	8,5	16,1	—	21,6
480 mμ	0,5	0,7	0,8	0,75	1,1	—	1,6
10^{-4}							
λ 615 mμ	3,9	4,0	3,6	3,4	4,2	3,1	3,1
530 mμ	30,8	29,8	26,3	26,8	28,3	41,5	41,7
480 mμ	3,5	3,0	3,7	2,5	2,7	3,3	2,9

In der Verdünnung 10^{-3} tritt die grüne Fluoreszenz schon merklich hervor und nähert sich dem Werte der gleichstarken wässerigen Lösung. In der Verdünnung 10^{-4} wird nach 4stündiger Verreibung für die grüne Wellenlänge die Fluoreszenzintensität der wässerigen Lösung gleicher Konzentration vollständig erreicht. Die beiden anderen Spektralgebiete zeigen die gleiche geringe Intensität wie auch die wässerige Lösung.

β) Fluoreszin, Eosin und Jodeosin ergeben qualitativ die gleichen Ergebnisse, indem bei höheren Verdünnungen in der Verreibung die Fluoreszenzfarbe der molekularen Lösung erreicht wird. Auf eine Wiedergabe der betr. Zahlen wird verzichtet, da sie nichts wesentlich Neues bringen. Am Auramin O beschreibt P. Balavoine (16), daß der Farbstoff nicht fluoresziere, wohl aber die Lösung und eine durch Eindampfen hergestellte feine Verteilung. Da unser Auramin O (Schuchardt) bereits im festen Zustand fluoreszierte, konnten wir diese Angabe für die Verreibungen nicht nachprüfen.

Fall a) 2.

Auch die Fluoreszenzerscheinungen, die durch Fall a) 2. klassifiziert sind, lassen sich dazu benutzen, die Änderung des Verteilungszustandes bei Verreibungen zu studieren, da sich die Fluoreszenzfarbe des kompakten Stoffes von der des dispergierten Stoffes unterscheidet. Wir benutzten dazu Uranin, Trypaflavin, Thiazolgelb und Akridinorange.

α) Uranin. Das Uranin selbst fluoresziert schwach dunkelrot, seine Lösung leuchtend grün. Die gleiche Fluoreszenz erreicht man in der Verreibung bei der Verdünnung 10^{-4} und sieht sie noch sehr stark bei 10^{-5}. Subjektiv ergibt sich folgendes:

Konzentration	Fluoreszenzfarbe
10^{-1}	violett (dunkel) offenbar Mischfarbe mit Milchzucker
10^{-2}	stumpfes Lehmgelb
10^{-3}	leuchtend kanariengelb
10^{-4}	leuchtend grün wie die molekulare Lösung
10^{-5}	leuchtend grün, etwas schwächer als 10^{-4}

Der objektive Beweis wird in Tabelle IV geführt, bei der die Fluoreszenzintensitäten in gleicher Weise wie oben beim Fluoreszein bestimmt wurden.

Tabelle IV. Relative Fluoreszenzintensitäten von Uranin in Verreibung und in wässeriger und alkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Verreibungszeit.

Verreibungszeit (Stdn.)	0	1/2	1	2	3	4	5	Wasser	Alkohol
10^{-2}									
λ 615 mμ		0,4	0,2	0,1	0,4	0,4	0,7	2,4	23,7
530 mμ		0,5	0,5	2,0	0,7	1,3	2,2	48,6	220
480 mμ		0,2	0,7	1,8	0,1	0,3	0,2	1,1	0,5
10^{-3}									
λ 615 mμ	0,8	1,2	—	1,6	1,6	2,5	3,9	13,3	20
530 mμ	4,6	8,8	—	14,0	24,0	25,0	31,1	254,6	250
480 mμ	2,4	0,6	—	1,0	1,4	1,6	1,7	2,0	0,6
10^{-4}									
λ 615 mμ	—	4,5	2,6	2,8	3,4	3,6	3,8	3,9	9,6
530 mμ		33,1	27,5	30,3	38,4	39,3	44,4	10,5	105,4
480 mμ		3,8	3,0	2,7	4,3	4,0	3,5	2,8	1,8
10^{-5}									
λ 615 mμ		1,5	1	1,1	1,2	1,1	1,8	1,1	1,0
530 mμ		15,2	10,7	11,7	12	12,9	19	11,3	20,6
480 mμ		4,4	4,1	4,2	4,6	4,5	4,8	2,1	2,3

In der Tabelle IV sind zum Vergleich die Intensitäten der wässerigen und alkoholischen Lösungen gleicher Konzentrationen angegeben. Die Tabelle IV zeigt, daß in den Verdünnungen 10^{-2} und 10^{-3} der grüne Anteil des Fluoreszenzlichtes noch sehr gering ist. Bei der Verdünnung 10^{-4} wird der Anteil merklich, erreicht aber den Wert der wässerigen bzw. alkoholischen Lösung nicht. In der Verdünnung 10^{-5} überschreitet er sogar etwas den Wert der wässerigen Lösung und liegt dicht bei dem Wert der alkoholischen Lösung. Es ist daraus zu schließen, daß das

Uranin in der Verdünnung 10^{-5} nach entsprechender Verreibungszeit in einen ähnlichen Verteilungszustand wie in Wasser bzw. Alkohol gleicher Konzentration gebracht worden ist, wie es ja auch der subjektive Eindruck vermittelt. Im blauen und roten Spektralgebiet treten keine wesentlichen Änderungen auf, sie ergeben dieselbe Größenordnung der Intensität wie die wässerigen und alkoholischen Lösungen gleicher Konzentrationen in den Gebieten 10^{-4} bis 10^{-5}.

β) Trypaflavin. Auch an Trypaflavin kann man den beschriebenen Effekt feststellen, da das Trypaflavin als feste Substanz anders leuchtet als seine molekulare Lösung. Die feste Substanz fluoresziert rot-orange, die Lösung in Wasser gelbgrün.

Tabelle V. Relative Fluoreszenzintensität von Trypaflavin in Verreibung in Abhängigkeit von der Verreibungszeit und Intensitäten der entsprechenden wässerigen und alkoholischen Lösung.

Verreibungszeit (Stdn.)	0	1/2	1	2	3	4	5	Wasser	Alkohol
10^{-2}									
λ 615 mμ	1,9	1,7	1,4	2,1	2,1	2,5	3,5	0	(2)
530 mμ	7,3	1,3	2,4	1,4	1,3	1,7	2,7	0,2	(42,5)
480 mμ	1,0	0,7	1,9	0,5	0,8	1,0	0,7	0,3	(6,5)
10^{-3}									
λ 615 mμ	1,9	—	—	2,3	2,5	3,3	3,5	0,7	3,9
530 mμ	3,1	—	—	8,3	11,2	13,8	17,7	10,4	91,3
480 mμ	0,7	—	—	1,6	2,8	3,6	3,6	2,6	20,4
10^{-4}									
λ 615 mμ	2,4	—	2,3	2,2	2,3	2,0	2,1	1,9	1,6
530 mμ	16,9	—	24,2	28,0	26,4	22,5	25,3	30,8	47,0
480 mμ	6,2	—	12,0	11,0	11,2	19,1	9	12,3	16,7
10^{-5}									
λ 615 mμ	0,9	0,7	0,4	0,7	0	0,6	0,7	0,5	0,2
530 mμ	12,0	8,5	9,7	7,7	7,1	8,2	9,5	6,9	5,5
480 mμ	9,7	8,1	9,0	8,1	8,2	8,0	8,8	3,7	6,4

Tabelle V gibt die gemessenen Werte wieder, wobei zum Vergleich die Messungen der alkoholischen und wässerigen Lösung gleicher Konzentration beigefügt wurden. Während in der Verdünnung 10^{-2} sowohl bei der Verreibung als auch bei der Lösung die grüne Fluoreszenz noch nicht zu beobachten ist, kommt sie bei der Verdünnung 10^{-4} nach 5stündiger Verreibung in die Größenordnung des entsprechenden Wertes der wässerigen Lösung. Bei der Verdünnung 10^{-5} wird sogar der nunmehr infolge der Verdünnung niedrigere Intensitätswert von der Verreibung überschritten. Am markantesten sieht man das an der grünen Wellenlänge 530 mμ. Subjektiv beobachtet man, daß die Verreibungen 10^{-1} lehmgelb, 10^{-2} und 10^{-3} kanariengelb und 10^{-4} leuchtend gelbgrün wie die molekulare Lösung werden.

In Tabelle VI sind die subjektiv ausgemesse-

Tabelle VI. Verschiebung der Wellenlänge der Fluoreszenzbande von Trypaflavin in Verreibung und Lösung.

Konzentration	λ der Fluoreszenzbande in mμ			
	Mischung (unverrieben)	Verreibung nach 5 Stunden	Lösung in Wasser	Lösung in Alkohol
Farbstoff	568	—	—	—
10^{-1}	—	560	—	—
10^{-2}	553	543,7	—	529,6
10^{-3}	538	531	522,4	519,5
10^{-4}	525	510,8	510,5	—
10^{-5}	511	501	—	—
10^{-6}	497	488,7	489,6	488,6

nen Wellenlängen der Fluoreszenzbande wiedergegeben, die analog den subjektiven Beobachtungen eindeutig die Verschiebung der Fluoreszenzbande in der Verreibung in Richtung auf die Fluoreszenz der molekularen Lösung in Wasser oder Alkohol zeigt, wobei bei einer Verdünnung von 10^{-6} praktisch Übereinstimmung erzielt wird, wie es ja auch die subjektive Beobachtung zeigt.

γ) Thiazolgelb. Ein besonders schönes Beispiel bietet das Thiazolgelb, welches in Substanz ockergelb fluoresziert und in molekularer Lösung violett. Auch hier wird wieder durch die Verreibung der gleiche Zustand der Fluoreszenz erreicht, wie in Tabelle VII an den Intensitätsmessungen gezeigt wird.

Tabelle VII. Relative Fluoreszenzintensitäten von Thiazolgelb in Verreibung in Abhängigkeit von der Verreibungszeit und Intensität der gleich konzentrierten wässerigen Lösung.

Verreibungszeit (Stdn.) 0	$^1/_2$	1	2	3	4	5	Wasser
10^{-2}							
615 mμ	1,47	2,53	2,57	2,97	3,7	—	1,2
530 mμ	4,17	7,25	7,2	9,78	11,6	—	4,5
480 mμ	5,1	3,87	2,98	5,24	5,24	—	15
10^{-3}							
615 mμ	3,56	3,04	2,33	3,16	2,53	2,57	0,3
530 mμ	6,75	6,7	6,78	6,3	6,77	7,73	1,0
480 mμ	4,86	4,56	4,96	7,07	7,08	8,27	12,5
10^{-4}							
615 mμ	1,73	1,36	0,93	0,42	0,41	0,39	0,2
530 mμ	5,88	4,53	2,52	2,95	2,00	2,40	1,0
480 mμ	10,1	11,83	10,17	16,05	12,44	13,42	16,7
10^{-5}							
615 mμ	9,3	0,24	0,08	0,17	0,14	0,15	0,1
530 mμ	1,03	1,20	0,53	0,90	1,02	0,63	0,5
480 mμ	10,05	7,48	6,12	7,20	6,33	7,03	6

Thiazolgelb in Substanz

615 mμ	0,7
530 mμ	0,8
480 mμ	0,3

Hier liegt der Haupteffekt nicht im Gebiet der grünen Wellenlänge 530 mμ, sondern bei 480 mμ (blau), da ja die Endfluoreszenz violett erscheint. Während bei 10^{-2} und 10^{-3} die Werte der wässerigen molekularen Lösung noch nicht erreicht werden, werden sie bei 10^{-4} praktisch erreicht und bei 10^{-5} schon überschritten. Zum Vergleich sind in Tabelle VII die Intensitäten der Fluoreszenz des festen Farbstoffes selbst angegeben, die sehr klein sind.

In Tabelle VIII wurde die Verschiebung der Wellenlänge der Hauptfluoreszenzbande auf Grund subjektiver Messungen im Spektrographen wiedergegeben. Die Messungen zeigen, daß mit

Tabelle VIII. Verschiebung der Wellenlänge der Fluoreszenzbande von Thiazolgelb in Verreibung und Lösung.

Konzentration	der Fluoreszenzbande in mμ			
	Verreibung		Lösung	
	$^1/_2$ Stunde verrieben	nach 5 Stunden	in Wasser	in Alkohol
10^{-2}	538	528,5		
10^{-3}	521	512,9	454	473,4
10^{-4}	504	493,9	445,7	464,9
10^{-5}	486	476		
10^{-6}	467	457	438	454

der Verdünnung 10^{-6} praktisch die gleiche Wellenlänge des ausstrahlenden Lichtes in Verreibung wie in Lösung erreicht wird.

5. Acridinorange.

Die neuerdings von S. Strugger (13) beschriebenen Erscheinungen der Aufnahme und Speicherung dieses Farbstoffes durch lebende und tote Zellen, veranlaßten uns, die Fluoreszenzerscheinungen an diesem, dem Trypaflavin verwandten Farbstoff einer analogen Prüfung wie die oben beschriebenen Versuche zu unterziehen. Strugger hatte festgestellt, daß das tote Protoplasma sowie tote Zellkerne bei genügend langer Färbung im Gegensatz zum lebendigen immer eine kupferrote Fluoreszenzfarbe annehmen. Bei vitaler Färbung ist die Fluoreszenzfarbe stets grün. Strugger zeigte auch bereits, daß die Fluoreszenzfarbe dieses Farbstoffes von der Konzentration abhängig ist, wie es in Tabelle IX nach Angaben von Strugger wiedergegeben ist.

Tabelle IX. Fluoreszenzfarben von Akridinorange in Abhängigkeit von der Verdünnung bei Lösungen und Verreibungen.

Konzentration	Fluoreszenzfarbe in Lösung nach Angaben von Strugger	Fluoreszenzfarbe in Verreibung nach eigenen Beobachtungen (3 Stunden verrieben)
Farbstoff: kupferrot		
10^{-2}	kupfer- bis blutrot	orangerot
10^{-3}	organgegelb bis grün	leuchtend gelb
10^{-4}	grün, gelbstichig	gelb, grünstichig
10^{-5}	grün, graustichig	

Stellten wir von diesem Farbstoff Verreibungen in der oben beschriebenen Weise her, so konnten wir genau das Gleiche beobachten wie bei der Verdünnungsreihe, die S. Strugger für seine Lösungen angibt. Da anzunehmen ist, daß sich bei der intensiven Verreibung die Teilchengröße stetig ändert, so muß man den Schluß ziehen, daß dieser Farbstoff auch in Lösung seine Teilchengröße in merklichem Maße zu ändern vermag. Da nun Strugger seine Färbungen mit einer Konzentration von 10^{-4} durchführt und dabei bei dem toten Protoplasma kupferrote Anfärbungen bekommt, so muß man demnach annehmen, daß auf dem nichtlebenden Gewebe eine Teilchenvergröberung stattfindet. Die Adsorption tritt doch offenbar so intensiv ein, daß sich dicke Schichten bilden, die dann wie der eigentliche Farbstoff kupferrot fluoreszieren. Es müssen dabei ganz merkliche Teilchengrößen entstehen. Da bei der Verringerung der Teilchengröße schon die Fluoreszenz in orangegelb bis grün übergeht. Der Konzentrationseffekt, den S. Strugger sehr sorgfältig gegenüber einem spezifischen Adsorptionseffekt nachgeprüft hat, muß somit als ein Effekt der Teilchengröße betrachtet werden.

Diskussion der Ergebnisse.

Die am Chlorophyll und den organischen Farbstoffen durchgeführten Versuche zeigen, daß sich aus dem nichtfluoreszierenden Ausgangsstoff durch Verreibung Fluoreszenzen entwickeln, die denen der molekularen Lösung nahe, in einigen Fällen sogar gleichkommen. Besaß der Ausgangsstoff eine Fluoreszenz, die sich von der seiner Lösungen unterschied, so ließ sich durch Verreibung ebenfalls die Fluoreszenzfarbe der Lösung erreichen. Hinsichtlich des Verreibungsvorganges ist daraus zu schließen, daß bei diesem Vorgang eine feine Verteilung bis in das Gebiet molekularer Teilchengrößen möglich sein müßte. Wir müssen annehmen, daß sich diese weichen Farbstoffe auf dem Verteilungsmittel zu molekularen Schichten breitschmieren lassen. Für die beiden genannten Fälle tritt mit der Verreibung eine relative, sehr starke Zunahme der Fluoreszenz ein.

Anders liegen die Verhältnisse für Stoffe, die in Lösung nicht fluoreszieren, wohl aber in Substanz (Fall c). Bei diesen Stoffen nimmt mit der Verreibung die Fluoreszenzintensität naturgemäß ab. Ähnlich verhalten sich auch einige Stoffe, bei denen die Fluoreszenzfarbe im festen und gelösten Zustand die gleiche ist. Für diese Stoffe hatte I. Eisenbrand und G. Siewert (11) den Schluß gezogen, daß zwar die Fluoreszenz von der Teilchengröße abhängt, daß sie aber davon unabhängig wird, wenn man die Intensitätsverhältnisse verschiedener Spektralgebiete zueinander berechnet. Dieser Schluß ist in der Allgemeinheit, wie ihn die Autoren ziehen, nicht zulässig, wie die Versuche an den obengenannten Farbstoffen

zeigen, bei denen sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Spektralgebiete ganz erheblich verschieben, dann nämlich, wenn der Stoff in Lösung anders fluoresziert als im festen Zustande. Auch die von diesen Autoren diskutierte Möglichkeit, Fluoreszenzen fester Stoffe durch Verdünnung bis zum Verschwinden der Fluoreszenzen zu kennzeichnen, ist nicht allgemein gültig, nämlich nicht in den Fällen, wo eine Änderung der Fluoreszenzfarbe mit der Verdünnung eintritt. Grundsätzlich muß demnach gefolgert werden, daß Aussagen über den Verreibungszustand nur unter Berücksichtigung der Fluoreszenz des festen Stoffes und der seiner Lösungen möglich sind. Für die Fluoreszenzfarbe der Verreibung selbst ist bei genügender Verteilung offenbar nur die des gelösten Zustandes maßgebend.

Zusammenfassung.

1. Die Phänomenologie der Fluoreszenz im festen und gelösten Zustand wird in folgende Fälle eingeteilt:

a) Die Substanz fluoresziert im festen und im gelösten Zustand
   1. in beiden Zuständen mit gleicher Farbe,
   2. die Fluoreszenzfarbe des festen Zustandes weicht von der der Lösung erheblich ab.

b) Die Substanz fluoresziert in Lösung, aber nicht im kompakten (festen) Zustand.

c) Der umgekehrte Fall: Nur die feste Substanz fluoresziert, nicht aber die Lösung.

Für die genannten Fälle werden Beispiele gegeben.

2. Für die Fälle a) 1. und c) wird gezeigt, daß mit zunehmender Verteilung eine Abnahme der Fluoreszenzintensität eintritt. Je feiner die Teilchen sind, um so weniger ist ihre Fluoreszenz in einer Verreibung festzustellen. Es handelt sich dabei um Stoffe, die bei der Verreibung als diskrete Partikel bestehen bleiben.

3. Für die Fälle a) 2. und b) wird an mehreren Beispielen gezeigt, daß es möglich ist, durch eine intensive Verreibung die Fluoreszenz des gelösten Stoffes in einer Verreibung zu erreichen. Dabei lassen sich über den durch die Verreibung erreichten Zerteilungsgrad Aussagen machen, die nur dadurch möglich sind, daß diese Stoffe in Lösung eine andere Fluoreszenzfarbe besitzen als im festen Zustand. Es handelt sich dabei um Stoffe, die sich offenbar in molekularer Schicht auf die Teilchen des Dispersionsmittels aufschmieren (ausspreiten).

4. Für die Fluoreszenz von Verreibungen fluoreszenzfähiger Stoffe sind demnach Fluoreszenzvermögen bzw. -farbe des gelösten Zustandes maßgeblich.

5. Die Versuche von S. Strugger über Vitalfärbung mit Akridinorange lassen sich so erklären, daß bei der Adsorption an lebendem Gewebe die Farbstoffe in feiner Verteilung, bei der Adsorption an totem Gewebe in grober Verteilung vorliegen. Die von Strugger festgestellte Konzentrationsabhängigkeit läßt sich demnach als Teilchengrößenfunktion darstellen.

Schrifttum.

1. P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse (Leipzig 1934).
2. K. Borgmann, Süddtsch. Apotheker-Ztg. **71**, 70 (1931).
3. A. Reimann, Ann. d. Physik (4) **80**, 43 (1926).
4. W. Lenz, Z. analyt. Chem. **54**, 27 (1915).
5. G. Klein und H. Linser, Österr. bot. Z. **79**, 125 (1930).
6. P. W. Danckwortt, Apotheker-Ztg. **44**, 1272 (1929).
7. A. Kuhn, Apotheker-Ztg. **45**, 343 (1930).
8. R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über das Chlorophyll (Berlin 1913).
9. R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3601 (1922).
10. K. Noack, Biochem. Z. **183**, 135 (1927).
11. I. Eisenbrand und G. Siewert, Arch. Pharm. **272**, 428 (1934).
12. I. Langmuir und I. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2075 (1932).
13. S. Strugger, Jenaische Z. Naturwiss. **73**, 97 (1940); Dtsch. tierärztl. Wschr. **49**, 525 (1941), mit P. Hilbrich, Dtsch. tierärztl. Wschr. **50**, 121 (1942).
14. A. Kuhn, Madaus Jahrbuch **1935**, S. 53.
15. M. Haitinger, Mikrochemie **11**, 433 (1932).
16. P. Balavoine, C. R. Sci. Soc. de Physique et d'Histoire Natur. **47**, 62 (1930).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.

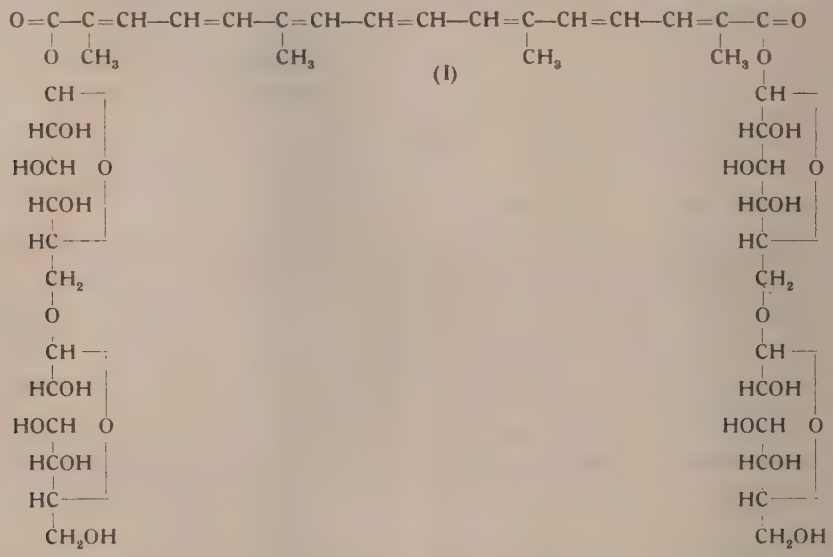
Über das optische Drehungsvermögen des Crocins in echter und in kolloider Lösung.

Von Richard Kuhn und Irmentraut Löw (Heidelberg).

(Eingegangen am 18. Mai 1942)

Für Crocin (I), den roten Farbstoff des Safrans, hatten R. Kuhn und Yu Wang[1]) bei Polarisation mit der roten Cd-Linie ($\lambda = 643{,}8\,m\mu$) den auffallend hohen Wert $[\alpha]_{Cd}^{20} = -1760^0 \pm 40^0$ ($c = 0{,}106$, Wasser) gefunden, woraus sich ein molekulares Drehungsvermögen (Molgewicht = 1000,6) von -1760000^0 berechnet.

Diese Lösungen waren schwach trübe, obwohl sie durch gewöhnliches Filtrierpapier filtriert und bei 3000 Umdrehungen/Minute 15 Minuten zentrifugiert worden waren. Durch Zentrifugieren bei 15000 Umdrehungen/Minute wurden die Lösungen klarer, zeigten aber noch deutlichen Tyndall-Effekt. Auf die in Lösung verbliebene Substanz berechnet, nahm das Drehungsver-



(I)

Wir haben nun Crocin auch in anderen Lösungsmitteln, nämlich in Methanol, Eisessig und Pyridin polarisiert, wobei praktisch keine optische Aktivität festzustellen war:

$$[\alpha]_{Cd}^{20} = (\pm\, 0{,}02^0 \cdot 100) : (0{,}02 \cdot 100) = \pm\, 100^0 \text{ (Methanol)}$$
$$[\alpha]_{Cd}^{20} = (\pm\, 0{,}02^0 \cdot 100) : (0{,}02 \cdot 100) = \pm\, 100^0 \text{ (Eisessig)}$$
$$[\alpha]_{Cd}^{20} = (\pm\, 0{,}02^0 \cdot 100) : (0{,}20 \cdot 100) = \pm\, 10^0 \text{ (Pyridin).}$$

In wässeriger Lösung wurden drei verschiedene Crocin-Präparate gemessen, deren Zersetzungspunkte bei 195° bis 196° (1. Kristallisation aus 1. Safranextrakt), bei 188 bis 190° (cis-Crocin-haltiges Präparat, dargestellt von A. Winterstein) und bei 185 bis 186° (1. Kristallisation aus 2. Extrakt) lagen. Wir fanden

Zersetzungspunkt 195—196°: $[\alpha]_{Cd}^{20} = (+\, 0{,}37^0 \cdot 100) : (0{,}021 \cdot 1) = +\, 1760^0 \pm 60^0$ (Wasser).

Zersetzungspunkt 188—189°: $[\alpha]_{Cd}^{20} = (+\, 0{,}29^0 \cdot 100) : (0{,}017 \cdot 1) = +\, 1710^0 \pm 60^0$ (Wasser).

Zersetzungspunkt 185—186°: $[\alpha]_{Cd}^{20} = (+\, 0{,}32^0 \cdot 100) : (0{,}018 \cdot 1) = +\, 1760^0 \pm 60^0$ (Wasser).

mögen dabei kaum ab. Nach Zusatz von 5 Proz. Pyridin war der Tyndall-Effekt noch immer deutlich und das Drehungsvermögen $[\alpha]_{Cd}^{20}$ noch immer $+1600^0$. Als aber der Pyridinzusatz auf 10 Proz. erhöht wurde, verschwand der Tyndall-Effekt völlig und das Drehungsvermögen sank auf $0^0 \pm 60^0$. Offenbar zeigen nur kolloide Lösungen von Crocin die ungewöhnlich hohen Drehungswerte. Worauf es beruht, daß früher Linksdrehung gefunden wurde, ist ungeklärt.

Der Einfluß des kolloiden Zustandes auf das Drehungsvermögen des Crocins erinnert an Beobachtungen, die A. Grün und R. Limpächer[2]) an Salzen synthetischer Glyzeridschwefelsäure- und Phosphorsäureester gemacht haben. Dort können durch Abkühlen der echten, kaum optisch aktiven, trübe Lösungen mit einem Drehungsvermögen bis zu $[\alpha]_D = 10000^0$ erhalten werden, wobei sich auch der Sinn der Drehung ändern kann. Es wurde besonders nachgewiesen, daß die Ursache der Drehung der Polarisationsebene in der optischen Aktivität der Glycerid-estersalze zu suchen ist und nicht etwa nur in einer Doppelbrechung der Lösung oder dergleichen. Die in Parallelversuchen geprüften Kaliumsalze der *d*, l-Verbindungen und des nicht spaltbaren α, α'-Distearoyl-glycerin-schwefelsäureesters zeigten nämlich in der Kälte ebensowenig Drehung wie in der Wärme.

[1]) R. Kuhn und Yu Wang, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 871 (1939).

[2]) A. Grün und R. Limpächer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 255, 266 (1927).

Zusammenfassung:

Das optische Drehungsvermögen des Crocins ist in kolloider Lösung erstaunlich hoch, in echter Lösung äußerst gering.

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg/Schweden.

Aktivierung von Katalysatorsubstanzen durch elektrische Wellen.

Von J. Arvid Hedvall und Gustav Adolf Ahlgren[1]) ***(Göteborg, Schweden).***

(Eingegangen am 11. Mai 1942)

Einleitung.

Branly's Rohr oder der Kohärer — der in den Anfangsjahren der drahtlosen Telegraphie allgemein bekannte Empfängerapparat — besteht im Prinzip aus einem Glasrohr, dessen Pulverfüllung unter dem Einfluß elektromagnetischer Wellen leitend und dann durch Anklopfen wieder elektrisch nichtleitend wird[2]). Da der sogenannte Kohärer-Effekt offenbar auf einer Änderung der Metalloberflächen beruhen mußte, hatte der eine von uns schon 1905 die Idee, die Einwirkung der elektrischen Wellen auf die katalytische Wirkung des betreffenden Pulvers zu prüfen. Die vorliegende Mitteilung enthält die ersten Ergebnisse solcher Versuche, und es wird festgestellt, daß die vermutete Wirkung tatsächlich besteht.

Die als Kohärer-Effekt bekannte Erscheinung kann folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden[3]).

Metallische Pulver haben meistens einen hohen Widerstand gegen den elektrischen Strom, weil erstens die Kontaktflächen, die aus dünnen Spitzen und Eckchen bestehen, an sich außerordentlich klein sind und zweitens, weil gerade diese Stellen, zufolge ihrer besonderen chemischen Aktivität[4]) in der Regel mit verunreinigenden Verbindungs- oder Adsorptionsschichten belegt sind und daher eine schlechte Stromleitfähigkeit besitzen. Die Größenordnung des Widerstands dürfte in solchen Pulvern etwa 10^6 Ohm · cm betragen[5]). Wenn angelegte oder im Pulver induzierte Spannungen einen hinreichenden Betrag erreichen, findet natürlich ein Stromdurchschlag statt. Dabei schmilzt das Metall, erstarrt gleich wieder, weil der Widerstand durch die metallische Verbindung stark abnimmt, und bildet gutleitende sogenannte Frittbrücken[6]). Diese dünnen, leitenden Verbindungsfäden bleiben bestehen, bis sie z. B. durch Klopfen an das Rohr wieder zer-

[1]) Gefallen am 21. Februar 1942 in Finnland.

[2]) E. Branly, J. Physique **31**, 549 (1892); J. Zennek und H. Rukop, Drahtlose Telegraphie (Stuttgart 1925), 329.

[3]) Vgl. R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941).

[4]) Vgl. schon bei G. Reboul, C. R. Acad. Sci. (Paris) **155**, 1227 (1912); **156**, 1376 (1913); **167**, 331 (1918).

[5]) R. Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **10** Nr. 4, 7 (1931).

[6]) Vgl. R. Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern. **10**, Nr. 4, 8 (1931).

stört werden. Erst wenn im Pulver z. B. durch wiederholte „Bestrahlung" mit elektrischen Wellen, neue Durchschlagsbrücken erzeugt werden, tritt Leitungszustand wieder ein. Die Größenordnung von Durchmesser und Bildungsdauer der Brücken beträgt 0,3 μ und 0,001 Sek.[7]).

Auch ohne die eingehenden Kenntnisse über die Bedeutung von Fehlbaustellen und aktiven Zentren für den physikalisch-chemischen Charakter von Kristalloberflächen, die wir jetzt besitzen, lag es nahe (1905), eine durch solche „Bestrahlung" geänderte katalytische Oberflächenwirkung anzunehmen. Heute ist es verständlich, daß durch die plötzliche Bildung der Metallbrücken die Bedingungen für unvollständig durchgebildete Gitter gegeben sind und damit auch für die Entstehung neuer aktiver Fehlbauzentren. Bei der Wahl geeigneter Kombinationen von Katalysator und Substrat ist also eine durch die Wellenbestrahlung gesteigerte katalytische (oder allgemein chemische) Aktivität zu erwarten.

Versuchsausführung.

Die katalytische Zersetzung von N_2O nach: $N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ über Nickel, die schon mehrmals den Gegenstand für Untersuchungen von Möglichkeiten, den Aktivitätszustand des Katalysators zu verändern bildete, wurde gewählt[8]). Dabei wurde auch dieselbe Apparatur zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs, der geänderte Rauchgasanalysator von Siemens, benutzt[9]). Der Katalysator bestand aus dem vorher bei den genannten Untersuchungen angewendeten Elektrolytnickel (Curie-Intervall 364—370°) in Form von Fe-freien groben Feilspänen (0,3—0,6 mm). Um geeignete Versuchsbedingungen zu schaffen, war es notwendig, die Späne vorher in einem warmen Luftstrom zu oxydieren. Durch Widerstandsmessung (angelegter Gleichstrom) wurde der Oxydationsprozeß bis zu einem vorteilhaften Empfindlichkeitszustand des als Katalysatorvorrichtung benutzten Kohärers verfolgt.

Letztere bestand zuerst aus einem Glasrohr (12×45 mm). Es zeigte sich aber, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tommasina[10]) bald, daß bei der Bestrahlung in der Regel nur eine sehr geringe Zahl von Durchschlagsbrücken, d. h. von Zuschußzentren, gebildet wird. Daher wurde in den unten beschriebenen Versuchen ein langes spiralförmiges Rohr (5×220 mm) als Katalysatorkammer benutzt. An den Enden des Rohres befanden sich eingeschmolzene Pt-Elektroden. Um das Pulver in einen gegen die Wellenbestrahlung reproduzierbaren Empfindlichkeitszustand zu versetzen, zeigte es sich nämlich vorteilhaft, einen Gleichstrom niedriger Spannung einzuschalten. Über diesen wurde dann der durch die elektromagnetischen Wellen im Pulver induzierte, hochfrequente Strom bei Bestrahlung gelagert.

Die Wellenstrahlung wurde zuerst durch einen einfachen Radiosender von 4 Watt erzeugt, wobei die Frequenz reguliert werden konnte. Dabei wurde festgestellt, daß die Frequenz einen bestimmten Minimalbetrag überschreiten muß, um das Pulver in einen, für hier in Frage kommende Zwecke brauchbaren Zustand zu versetzen. Da es bei dieser Untersuchung zuerst galt, den erwarteten Effekt festzustellen und nicht die vorteilhaftesten Versuchsbedingungen auszuexperimentieren, wurde in der Fortsetzung ein sehr starkes Induktorium als Wellenquelle benutzt. Zur Zerstörung der Frittbrücken und Überführung des Pulvers in den nichtleitenden Zustand diente ein elektrisch getriebenes Klopfwerk.

Die Kohärer-Katalyseanordnung konnte in einem elektrischen Ofen unter solchen Bedingungen erhitzt werden, daß sich die ganze Kammer innerhalb des Gebiets konstanter Temperatur befand. Durch Thermoelemente aus Cu-Konstanten wurde die Konstanz der Versuchstemperatur an verschiedenen Stellen außer- und innerhalb der Kammer kontrolliert und durch ein Schreibwerk registriert.

Das gereinigte N_2O wurde wie in früher beschriebenen Versuchen[11]) bei genau konstant gehaltener Geschwindigkeit in die Kammer geleitet und die Zusammensetzung nach dem Austritt neben der Temperaturkurve durch das Zählwerk des Analysators registriert.

Durch Widerstandsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bis 400° wurde festgestellt, daß innerhalb eines Intervalls von 250—350° kein Einfluß auf den Frittzustand durch die Temperatur ausgeübt wurde.

Sämtliche Rohrleitungen waren so kurz und schmal (etwa 2 mm) wie möglich, um „Puffer-

[7]) Vgl. R. Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern. **10**, Nr. 4, 40 (1931).

[8]) J. A. Hedvall, R. Hedin, O. Persson und F. Sandford, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 196 (1934); **29**, 455 (1935).

[9]) J. A. Hedvall und A. Berg, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 388 (1938).

[10]) T. Tommasina, C. R. Acad. Sci. (Paris) **127**, 1014 (1898).

[11]) Vgl. J. A. Hedvall, R. Hedin, O. Persson und F. Sandford, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 196 (1934).

effekte" zu vermeiden und um ein möglichst schnelles Ansprechen des Schreibwerks auf die Änderung in der Zusammensetzung des Gases zu ermöglichen.

Bei jedem Versuch wurde die betreffende Temperatur und natürlich die Eintrittsgeschwindigkeit des Gases konstant gehalten. Im unbestrahlten Zustand wurde der Versuch so lange fortgesetzt, bis die Reaktionsausbeute konstant blieb. Dann wurde das Induktorium eingeschaltet. Die Ausbeute stieg dabei ausnahmslos und erreichte nach 5—10 Min. einen Maximalbetrag. Eine Variation der auf den Katalysator angelegten, an sich keine Frittung hervorrufenden Gleichspannung übte keinen Einfluß auf den katalytischen Prozeß aus. Durch Meßinstrumente konnte der Widerstand des Pulvers im Gleichstromkreis gemessen und dadurch ein Begriff von der in verschiedenen Versuchen wechselnden Frittbrückenbildung erhalten werden.

Versuchsergebnisse.

Versuch 1.

Eintrittsgeschwindigkeit des N_2O = 2,20 cm³/Min., Temperatur = 304°.

Die drei nacheinander ausgeführten Bestimmungen des N_2O-Zerfalls wurden nach zwischengelagertem Klopfen (a—b, b—c) in einer Folge ausgeführt. Es ist verständlich, daß nach dem Klopfen der Anfangsbetrag der Katalysatorwirkung des Pulvers (a, Kol. 1) sich nicht notwendig (vgl. jedoch Tabelle II) wiederholt.

Tabelle I.

	Endwert des N_2O-Zerfalls unbestr. Zustand	bestrahlt. Zustand	Relative Vermehrung	Widerstand des Pulvers im Frittzustand in Ohm
a	1,2 Proz.	1,4 Proz.	17 Proz.	5450
b	1,3 „	1,6 „	23 „	3660
c	1,6 „	2,2 „	38 „	618

Die angegebenen Endwerte bleiben sowohl im bestrahlten als auch im unbestrahlten Zustand stundenlang unverändert. Die Herabsetzung des Widerstandes bedeutet verbesserte Brückenverbindungen, d. h. vermehrte Zahl von aktiven Zentren und gesteigerte relative Zersetzung.

Versuch 2.

Neue Füllung der Kammer. Gaseinleitung und Temperatur wie vorher.

Tabelle II.

	Endwert des N_2O-Zerfalls unbestr. Zustand	bestrahlt. Zustand	Relative Vermehrung	Widerstand des Pulvers im Frittzustand in Ohm
a	2,2 Proz.	2,7 Proz.	22 Proz.	3230
b	2,2 „	2,5 „	14 „	6930
c	2,2 „	2,6 „	18 „	4500

Die Verhältnisse sind vollständig analog wie in Tabelle I, nur mit der Ausnahme, daß hier der Konstantbetrag des Zerfalls ohne Bestrahlung (2,2 Proz.) nach dem Klopfen jedesmal wiederhergestellt wird.

In beiden Versuchen stellt sich auch bei Bestrahlung — wenigstens bei nicht allzu langer Versuchsdauer — ein Endzustand ein, der auch bei ausgeschalteter Bestrahlung bis zur Zerstörung der Frittbrücken durch Klopfen unverändert bleibt. Nach Anwendung derselben Füllung während 20—30 Stunden war der Katalysator zu dem hier in Frage kommenden Zweck meistens unbrauchbar.

Versuch 3.

Schon die jetzt beschriebenen Ergebnisse machen eine Einwirkung der äußerst kurzdauernden lokalen Überhitzung bei der Frittbrückenbildung unwahrscheinlich. Daß die erhaltenen kohärerkatalytischen Effekte nicht darin ihre Ursache haben, geht aus der folgenden Versuchsausführung hervor. Die Versuchstemperatur wurde bei 265° und die Gaseinleitung bei 1,00 cm³/Min. konstant gehalten. Als Endwert

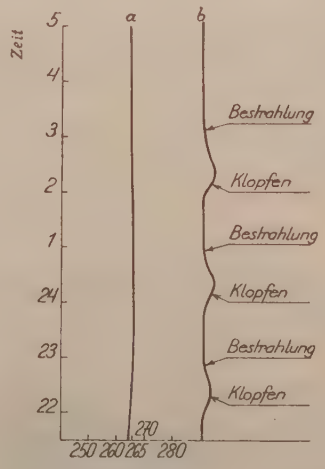


Fig. 1. a: Temperaturkurve; b: Ausbeutekurve.

des katalytischen Zerfalls im unbestrahlten Zustand wurde 2,9 Proz. erhalten. Mittels einer Zweigleitung wurde dann die Kammer evakuiert und während 30 Min. bestrahlt. Danach wurde unter sonst ungeänderter Bedingung und ohne an die Kammer zu klopfen N_2O wiederholt eingelassen. Die neue Ausbeute des nunmehr aktivierten Katalysators betrug 3,7 Proz. und blieb stundenlang konstant.

Die Fig. 1 zeigt ein charakteristisches Diagramm, aufgenommen durch das Schreibwerk des Gasanalysenapparats.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die katalytische Wirkung von Pulvern durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen geändert (erhöht) werden kann, und daß der „kohärerkatalytische Effekt" auf der Entstehung von durch Frittbrücken gebildeten aktiven Zentren beruht.

* * *

Die Ausführung der Untersuchung wurde durch Mittel aus dem Chalmers'schen Forschungsfond und von der Schwedischen Hilfsstiftung für Finnland ermöglicht.

Aus dem Zoologischen Institut Gießen.

Polarisationsoptische Versuche mit Bienenwachs.

Von W. J. Schmidt. (Eingegangen am 28. Mai 1942)

Einleitung.

Wie Martin John 1691 entdeckte (vgl. bei Dreyling 1906) und später von vielen Forschern des näheren untersucht wurde, wird das Wachs, aus dem die Bienen ihre Waben erbauen, von den „Arbeiterinnen" als feine Blättchen auf der Unterseite des Hinterleibes abgeschieden. Und zwar geschieht das an paarigen hochglänzenden Stellen der Chitinkutikula der vier letzten Segmente, die man „Spiegel" geheißen hat. Da sie vom überstehenden Rande der vorhergehenden Segmente bedeckt werden, liegen die Wachsblättchen wie in Hautfalten geschützt und werden von hier bei Bedarf entnommen, mit den Hinterbeinen herausgebürstet, an deren Borsten sie aufgespießt hängen bleiben (näheres darüber bei G. A. Rösch, 1927).

Unter der Kutikula der Spiegel befinden sich die Wachsdrüsen (D), Bereiche des einschichtigen Epithels (E), deren Zellen sich zur Zeit stärkster Wachsabscheidung durch bedeutende Höhe von denen der gewöhnlichen Epidermis unterscheiden (Fig. 1). Diese Zellen bildeten also nicht nur das Chitin (C), sondern liefern auch noch das Wachs (W, Fig. 1). Bisher ließ sich geformtes Wachs weder innerhalb der Drüsenzellen noch innerhalb der Spiegel nachweisen; das Sekret tritt also wohl gelöst durch die Kutikula hindurch und wird erst auf deren Außenfläche fest[1]). Das so entstandene Wachsblättchen verdickt sich mehr und mehr durch den Nachschub weiteren Materials.

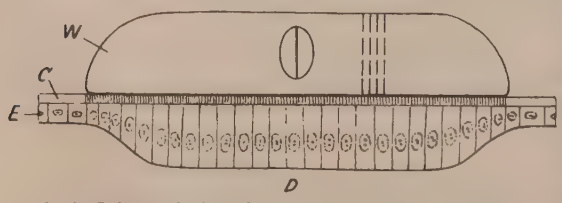


Fig. 1. Schematischer Querschnitt durch eine Wachsdrüse (D) der Biene mit dem ausgeschiedenen Wachsblättchen (W). E Epithel, C Chitinkutikula. Im Wachsblättchen ist die Optik mit Indexellipse eingetragen und die Lage der Molekeln angedeutet.

Nach L. Dreyling (1906) finden sich in der Kutikula der Spiegel äußerst feine Poren zum Durchtritt des Wachses, die am Querschnitt als eine zarte Vertikalstreifung erscheinen. Ich sah auf der Fläche der Spiegel unter stärksten Objektiven eine sehr zarte Punktierung, und es fiel mir auf, daß der Rißrand eines Spiegels (an dem übrigens ein Aufbau der Kutikula aus drei übereinander gelegenen Lamellen kenntlich wurde) merkwürdig feinzackig verläuft — beides wohl ein Hinweis auf die Anwesenheit der Poren. Nach meiner Feststellung wirken die Spiegel (in Wasser untersucht) gleich den meisten dünnen Chitinkutikulen bei Insekten, von der Fläche gesehen, fast neutral zwischen gekreuzten Nikols, am optischen Schnitt (Faltrand) aber positiv in bezug auf die Tangente. So muß man mit Folientextur der Chitinspiegel rechnen: d. h. die Chitinmolekeln verlaufen parallel der Fläche der Kutikula, aber wirr nach allen Richtungen. Man hat sich also wohl vorzustellen, daß die Poren, deren Anwesenheit sich polarisationsoptisch nicht besonders ausprägt, Erweiterungen des allgemeinen Lückenwerks einer Folie darstellen; sie dürften so entstehen, daß die äußere

[1]) Bei Chitinhaaren von Hummeln tritt dagegen eine doppelbrechende wachsartige Substanz im Lumen auf (W. J. Schmidt, 1939).

Stirnfläche der Zelle zur Zeit der Bildung der Kutikula feinste Protoplasmafortsätze besitzt, welche die Röhrchen im Chitin aussparen. Freilich soll nicht verschwiegen werden, daß für Wachsdrüsen anderer Insekten die Anwesenheit von Poren im überdeckenden Chitin ausdrücklich verneint wird; in solchem Falle blieben als Wege für das Wachs nur die submikroskopischen Lücken der Chitinfolie.

Bekanntlich besteht das Bienenwachs größtenteils (bis zu 90 Proz.) aus Cerotinsäure (Cerin) $C_{25}H_{51}COOH$ (löslich in heißem Alkohol, Schmelzpunkt 78° C), weiter aus dem Palmitinsäure-Myricilester (Myricin) $C_{15}H_{31}COO—C_{30}H_{61}$ (alkoholunlöslich); daneben finden sich noch Melissinsäure $C_{29}H_{59}COOH$, höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Die Molekeln aller dieser Stoffe enthalten als wesentliche Baugruppen Paraffinketten und sind demnach stäbchenförmig, von ansehnlicher Länge (bei Cerotinsäure etwa 60 Å). Den Myricilester kann man sich (mit Frey-Wyssling 1938, S. 115) stereochemisch so vorstellen, daß der Rest des einwertigen Alkohols den Fettsäurerest geradlinig fortsetzt; es bliebe aber auch möglich, daß die Paraffinketten von Alkohol und Fett nebeneinander lägen, an einem Ende durch die Veresterung verknüpft; der röntgenographische Entscheid darüber (an orientierten Schichten dieses Esters) scheint noch nicht gefällt zu sein.

Die Doppelbrechung des Bienenwachses.

Daß das scheinbar amorphe knetbare Bienenwachs doppelbrechend ist, wurde von D. Brewster (1814; 1815) im Polarisationsapparat entdeckt an erhitztem und dann erstarrtem Wachs, was in der Tat der einfachste Weg ist, seine kristalline Natur nachzuweisen. Ohne die Brewster'schen Angaben zu kennen, fanden F. Ehrenberg (1849) und F. Dujardin (1850) die Doppelbrechung des Wachses im Polarisationsmikroskop wieder. Später haben sich vor allem Ambronn (1888; 1889; 1892), Cesàro (1903) und Gaubert (1 und 2: 1910; 1921) mit dem polarisationsoptischen Verhalten des Wachses unter verschiedenen Umständen befaßt. Im folgenden werden die darauf bezüglichen Versuche zusammengestellt, ergänzt und größtenteils an Figuren vorgeführt, die bisher so gut wie ganz fehlten. Das Bienenwachs bietet ein sehr lehrreiches Beispiel dafür, wie der Feinbau einer Substanz wesentlich an Hand ihrer Optik ermittelt werden kann. Als Material diente mir das Wachs einer 100proz. Wachskerze.

1. Optik der von der Biene abgeschiedenen Wachsblättchen.

Als erster hat F. Dujardin (1850) die Doppelbrechung der Wachsblättchen erkannt, welche die Biene abscheidet: er fand, daß sie in Flächenansicht nicht auf das polarisierte Licht wirken, wohl aber, wenn sich Falten darin bilden oder wenn man mit einer Nadel hineinsticht. Dujardin schloß daraus, die Blättchen bestünden aus „senkrecht stehenden Fasern". Wenn er es auch nicht ausdrücklich sagt, so erscheint doch gemäß dem Zusammenhang als seine Meinung, das genannte neutrale Verhalten der Wachsblättchen sei darauf zurückzuführen, daß die optische Achse senkrecht zur Fläche steht. Das wurde von Ambronn (1892) erwiesen: in konvergentem Licht zeigt sich ein schönes, positiv einachsiges Interferenzbild (siehe auch die Eintragung der Optik in Fig. 1).

Bei näherer Prüfung der Wachsblättchen lassen sich nach W. J. Schmidt (1924, S. 461) wie im gewöhnlichen Licht so auch im polarisierten die von den einzelnen Zellen des Spiegels gelieferten Anteile manchmal mehr oder minder deutlich unterscheiden; denn sie zeigen im Polarisationsmikroskop wechselnde schwache Erhellung beim Drehen des Objekttisches, so daß also die Stellung der optischen Achse von Ort zu Ort etwas schwankt. Daraus scheint hervorzugehen, daß die feinbauliche Ordnung des Wachses, die sich in der geschilderten Optik verrät, nicht etwa durch den Druck erfolgt, dem das Blättchen in der Hautfalte unterliegen könnte [wie Gaubert (2.: 1910) annehmen möchte und ähnlich Woog und Yannaquis (1935)]. Es dürfte sich vielmehr hier wesentlich um eine „optisch einachsige Aufrichtung" handeln, die das durch die Kutikula jeder Zelle austretende Wachs erfährt, wenn es sich auf dem Spiegel in dünner Schicht ausgebreitet hat, also um eine orientierende Wirkung der Unterlage, des Chitins, die durch dessen äußerst glatte Beschaffenheit gefördert werden mag. Ist nun ein erstes dünnes, feinbaulich geordnetes Wachshäutchen entstanden, so setzt das nachfolgende Material in gleicher Art an.

Wie man heute aus dem Röntgendiagramm — die erste Röntgendurchstrahlung von Wachs erfolgte bereits durch W. Friedrich (1913) — mit Sicherheit weiß (vgl. bei F. Halle 1931), bauen sich die orientierten Schichten von Fettsäuren, Fetten, Wachsen u. dgl. aus kleinsten Kriställchen auf (es liegt also beim Wachsblättchen nicht etwa ein Einkristall vor — was mit der Optik auch verträglich wäre) von uni-

oder bimolekularer Schichtstruktur, wobei die Paraffinketten (im allgemeinen) senkrecht zur Unterlage stehen (vgl. Fig. 1). Demnach ist aus dem beschriebenen Achsenbild des Wachsblättchens zu schließen, daß seine Kriställchen einachsig sind — mit der optischen Achse senkrecht zur Fläche bei wirr gelagerten Nebenachsen — und weiter, daß die (der optischen Achse parallel verlaufenden) Wachsmolekeln positiv in bezug auf ihre Länge wirken. Zwar könnte man auch mit zweiachsigen Kriställchen (vgl. S. 148) das einachsige Interferenzbild erklären unter der Annahme, sie stünden mit einer bevorzugten Achse, etwa der ersten Mittellinie, einander parallel und senkrecht zur Unterlage, mit den beiden anderen Achsen aber wirr, so daß für diese letzten sich ein Mittelwert der Brechzahl einstellte, was statistische Einachsigkeit ergeben würde; jedoch widersprechen einer solchen Deutung die Beobachtungen an einzelnen größeren Wachskriställchen (s. rechte Spalte). Bei Ambronn-Frey (1926, S. 174) findet sich die Angabe, daß gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate in negativen Nädelchen kristallisierten, die „flüssigen Kristalle" der Salze der ungesättigten Ölsäure aber optisch umgekehrt, also positiv, wirkten. Daran und an das von ihm bei derartigen Substanzen beobachtete positive Interferenzbild anknüpfend hatte D. Vorländer (1931, S. 88) geäußert, daß weiche negative Kristalle bei einachsiger oder nahezu einachsiger Aufrichtung optisch positiv werden könnten. Es wird aber hier übersehen (Näheres siehe S. 143), daß die optische Achse der negativen Nädelchen senkrecht zu ihrer Länge verläuft; eine Umkehr des Vorzeichens findet also nicht statt. [Vgl. auch die richtige Darstellung der Optik der Wachse bei Frey-Wyssling (1938, S. 232).]

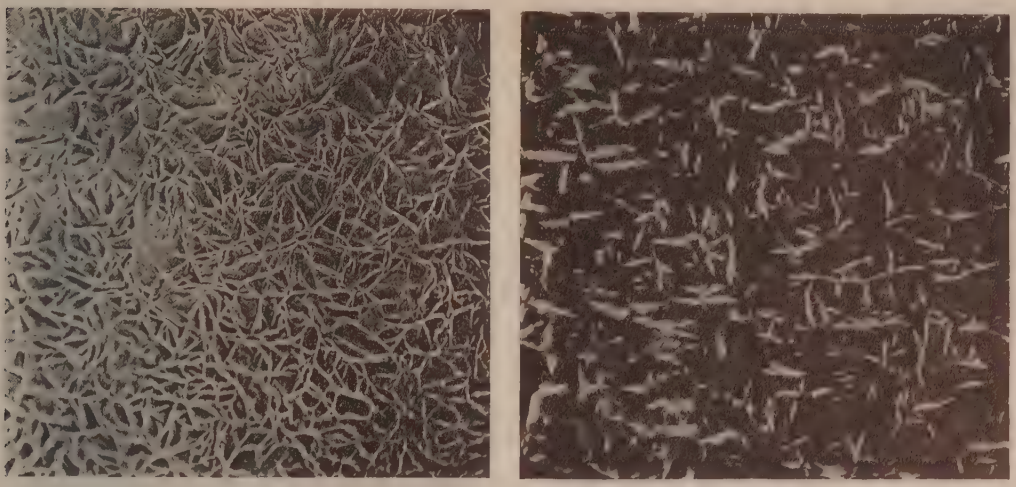
W. J. Schmidt (1924) beobachtete, daß auf den von der Biene abgeschiedenen Wachsblättchen oft kleine kugelige oder elliptische Gebilde liegen, manchmal zu Gruppen vereint, die in gewöhnlichem Licht vollkommen durchsichtig und ohne Struktur erscheinen und zwischen gekreuzten Nikols ein schönes Polarisationskreuz darbieten. Ob sich hier ein bestimmter Bestandteil des Bienenwachses in besonderer Form ausscheidet, bedarf noch näherer Untersuchung.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß bei anderen Insekten (Homopteren) das Wachs in ganz anderen Formen (Fäden, Röhrchen) abgeschieden wird, wofür die Gestaltung der absondernden Kutikulargebilde die wesentliche Rolle spielt; auch hier ist das Wachs doppelbrechend, feinbaulich geordnet (vgl. W. J. Schmidt 1934, S. 639). Dieser Umstand weist wohl auch darauf hin, daß ebenfalls bei den Wachsplättchen der Biene orientierte Abscheidung statthat und nicht eine nachträgliche Ordnung des bereits fest gewordenen Wachses. Über Entstehung von Fäden aus fettartigem Material auf den Nadeln gespießter Insekten vgl. W. J. Schmidt, 1926.

2. Optik in dünner Schicht aufgeschmolzenen Wachses.

Bereits F. Dujardin (1850) bemerkt betr. der Kriställchen in geschmolzenem und dann erkaltetem Wachs, daß ihre Doppelbrechung nur dann gut hervortritt, wenn sie aufgerichtet sind oder schräg stehen, nicht aber, wenn sie flach liegen. H. Ambronn (1888, 1889) hat das Vorzeichen der nadelartigen Kristalle bei Wachs, Fett u. dgl. stets negativ in bezug auf die Länge gefunden. G. Cesàro (1903) schildert näher das Aussehen einer dünnen Schicht geschmolzenen und erkalteten Wachses: die negativen „Mikrolithen" bilden ein Netz mit annähernd rechteckigen Maschen. D. Vorländer und W. Selke (1927, S 446) beobachteten aber bei aufgeschmolzener Cerotinsäure, daß die Grundmasse zwischen den Nädelchen im Polarisationsmikroskop „halbdunkel" bleibt, auch also hier kleinste doppelbrechende Kristalle („verzerrte Sphäriten") sich befinden.

Unsere Fig. 2a gibt eine derartig hergestellte dünne Wachsschicht im gewöhnlichen Licht wieder. Man erkennt deutlich das Netz, dessen Maschen von weiterem Wachs erfüllt sind. Diese bleiben aber zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 2b) unter allen Azimuten so gut wie dunkel, während die „Nädelchen" stark aufleuchten und negativ in bezug auf die Länge wirken. Offenbar verhält es sich so, wie Dujardin (1850) angedeutet hat: die Wachskristalle sind blättchenartig, einzelne stehen auf der Kante und andere liegen auf der Fläche. Da die ersten (wegen des Durchblicks senkrecht zur positiven optischen Achse, siehe unten) mit höherer Brechkraft wirken als die letzten, so hat man in gewöhnlichem Licht den Eindruck, als ob die auf der Kante stehenden Kriställchen in ein schwächer brechendes Medium eingebettet wären, ja als ob sie sich über die allgemeine Oberfläche erhöben (vgl. Fig. 2a); das ist aber nicht der Fall; denn die gleichen Erscheinungen zeigen sich auch, wenn zwischen Objektträger und Deckglas geschmolzen wurde, also die Ebenheit der Oberfläche gewährleistet ist. Weil nun die flach liegenden Kristalle zwischen gekreuzten Nikols dunkel bleiben, so kommt ihnen — unter Beachtung ihres Verhaltens in Kantenansicht! —



a b

Fig. 2. Bienenwachs auf Glas in dünner Schicht aufgeschmolzen: a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. 370:1.

eine positive optische Achse senkrecht zur Fläche zu. Die Nadelgestalt auf der Kante stehender Kriställchen erscheint demnach als eine Folge ihrer tafeligen Ausbildung: das Wachstum geht senkrecht zur optischen Achse schneller vor sich als parallel dazu. Das so ermittelte positiv einachsige Verhalten der Kriställchen steht in Einklang mit dem, was im vorhergehenden Abschnitt aus der Optik der natürlichen Wachsblättchen gefolgert wurde. Es mag noch erwähnt werden, daß nach Groth (1920, 524) Wachs, Erdwachs (Ozokerit), Walrat, Gemenge von Säuren und Estern der hochpolymeren Kohlenwasserstoffe allgemein in optisch einachsigen Blättchen kristallisieren, die der Erstarrungsfläche parallel liegen. Gaubert (2: 1910) faßt die Kristalle des Bienenwachses als optisch zweiachsig auf mit der positiven I Mittellinie senkrecht zur Faser.

3. Optik unter Pressen erstarrter dünner Wachsschichten.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, tritt beim Aufschmelzen von Wachs auf Glas eine Orientierung mit der optischen Achse senkrecht zur Erstarrungsfläche nur in kleinsten Bereichen auf. Die Neigung des Wachses zu kristallisieren ist eben so groß, daß selbst in dünner Schicht anders gelagerte Kriställchen auftreten, bevor die vom Glas ausgehende richtende Kraft sich voll ausgewirkt hat. Orientierung in größerer Ausdehnung läßt sich aber erreichen, wenn sehr dünne Wachsschichten zwischen zwei Glasschichten auskristallisieren, ein Verfahren, dessen sich D. Vorländer (vgl. Vorländer und Selke, 1927) vielfach zur optisch einachsigen Aufrichtung weicher Kristalle bedient hat: man bringt eine kleine Menge von Wachs auf einen Objektträger, schmilzt es, legt ein Deckglas auf und läßt es wieder erstarren, während das Deckglas fest aufgepreßt wird. Gut gelungene Präparate sind glasartig klar nach dem Erkalten, während bei mangelnder Ordnung die wirre Wachsmasse ein trübes lichtzerstreuendes Medium bildet, weil die einzelnen Kriställchen mit verschiedener Brechkraft wirken (siehe oben); dieses Verhalten läßt sich noch an sehr dünnen Schichten wahrnehmen. Besonders lehrreich sind Präparate, die zahlreiche Luftblasen umschließen; das tritt manchmal zufällig ein, läßt sich aber mit einiger Sicherheit auch so erzielen, daß mehrere kleinste Wachsteilchen unter dem Deckglas geschmolzen werden.

Fig. 3 gibt verschiedene Stellen eines derartigen lufthaltigen Präparates wieder. An dem dünnsten (Fig. 3a) sieht man im gewöhnlichen Licht die plattgedrückten Luftblasen mannigfach verzerrt und dazwischen als zusammenhängende Masse das Wachs. Zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 3b) bleibt das Wachs unter allen Azimuten fast völlig dunkel (über die Erscheinungen an den Rändern siehe unten). Dies ist nicht etwa eine Folge zu geringer Schichtdicke (an manchen Präparaten treten an den lufthaltigen Stellen Farben dünner Blättchen auf!); vielmehr leuchten hier und dort zerstreute Wachsteilchen im dunklen

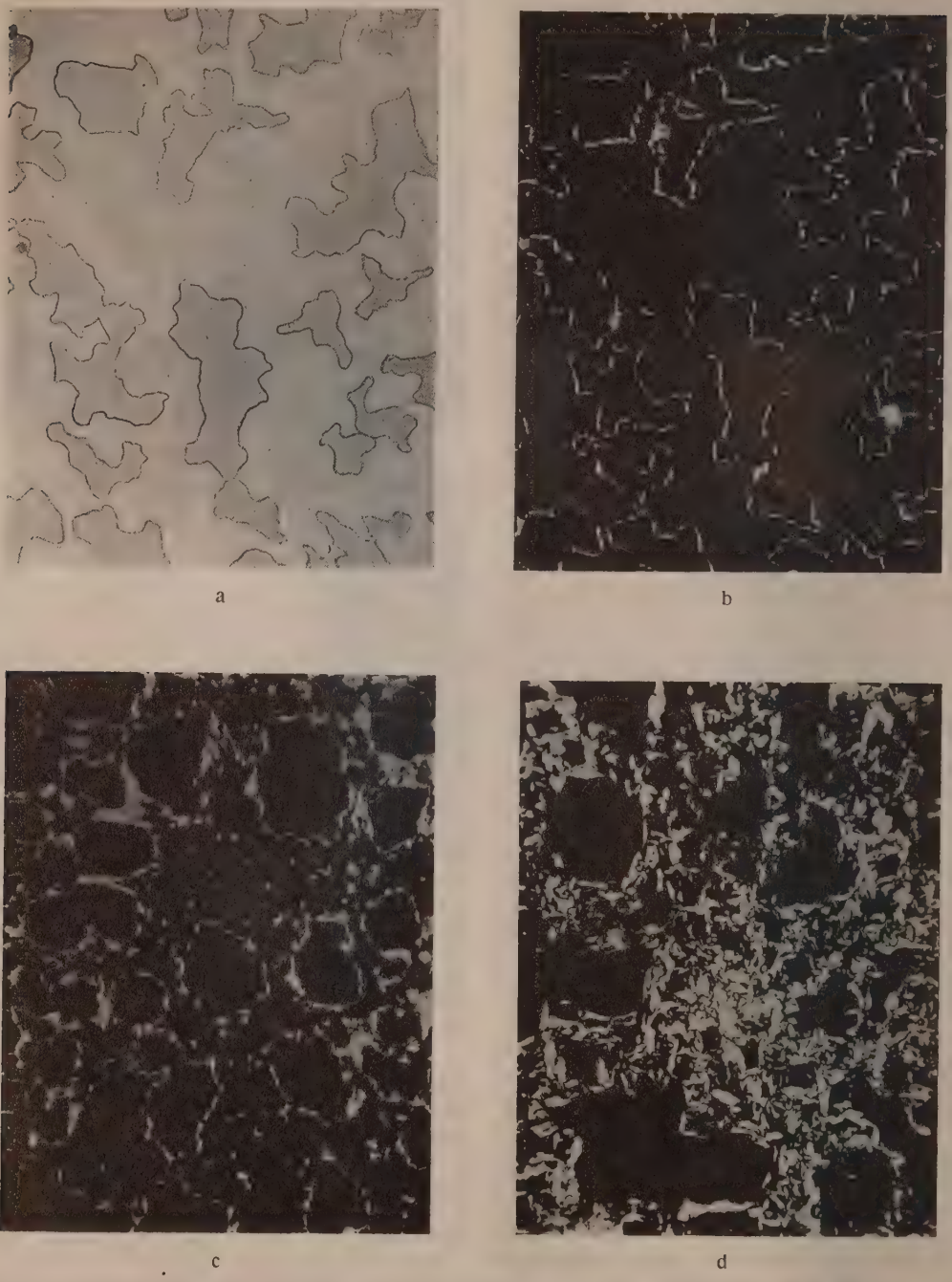
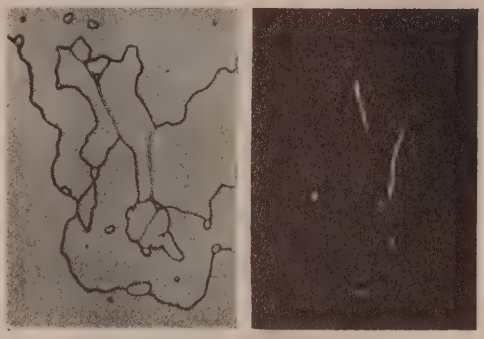


Fig. 3. Bienenwachs zwischen Objektträger und Deckglas geschmolzen und unter Anpressen des Deckglases erstarrt mit eingeschlossenen Luftblasen: a sehr dünne Schicht in gewöhnlichem Licht, b dasselbe zwischen gekreuzten Nikols, c dickere und d noch dickere Schicht zwischen gekreuzten Nikols. 370:1.

Grunde auf, und an den orthoskopisch dunklen Stellen läßt sich konoskopisch ein freilich schwaches, positiv einachsiges Interferenzbild wahrnehmen. Ja, die Doppelbrechung selbst sehr dünner orientierter Schichten kann so nachgewiesen werden, daß man den Objektträger in diagonaler Stellung zu den Schwingungsrichtungen der Nikols neigt, während man nach Ausschalten von Objektiv und Okular durch den Tubus blickt: dann erhellen sich die vorhin gekennzeichneten Stellen mit zunehmender Neigung mehr und mehr. Bei etwas größerer Schichtdicke (Fig. 3c) nehmen die aufleuchtenden Teilchen im dunklen Wachs zu, und schließlich (Fig. 3d) erscheint jenes Bild, das uns von Wachs vertraut ist, wenn es ohne Deckglas erstarrte.

Auffallend ist in solchen Präparaten, daß die Ränder des Wachses gegen die Luftblasen auch dort, wo die Masse einachsig aufgerichtet ist, Doppelbrechung zeigen (Fig. 3a), und zwar löschen sie tangential aus (was freilich wegen ihres vielfach gewundenen Verlaufes bei ruhendem Präparat immer nur stellenweise eintreten kann), und sie wirken negativ in bezug auf diese Richtung. An ganz dünnen Stellen allerdings läßt sich das Vorzeichen der Doppelbrechung nur unsicher bestimmen; denn an der Grenze eines Objektes gegen ein Medium von erheblich abweichender Brechzahl macht sich durch Beugung und Reflexion vorgetäuschte Doppelbrechung bemerkbar von positivem Vorzeichen in bezug auf die Tangente. Verfolgt man aber das Vorzeichen von dünneren zu dickeren Stellen des Präparates fortschreitend (Fig. 3), so bleibt kein Zweifel, daß das orientierte Wachs am Rande positiv in bezug auf die Normale seiner Kante wirkt; es neigt sich also hier die optische Achse, die Molekeln gehen aus der vertikalen allmählich in die horizontale Lage über. Offenbar wirkt bei sehr dünner Schicht auch die Grenze Luft-Wachs orientierend, ähnlich wie Glas.

An den dünnsten Stellen solcher Präparate treten öfter feine fadenartige Stränge von Wachs auf, die benachbarte größere Massen desselben verbinden (Fig. 4a). Sie kommen anscheinend in der Weise zustande, daß beim Nachlassen des Druckes auf das Deckglas zusammenhängende flüssige Wachsmassen zerreißen und nur noch durch die Stränge verbunden bleiben, die entweder am Objektträger oder am Deckglas haften. Diese leuchten nun zwischen gekreuzten Nikols ungemein stark auf (Fig. 4b) und verhalten sich positiv in bezug auf die Länge. Es dürfte sich auch hier um vorgetäuschte Doppelbrechung handeln, die so auffallend wird, weil das Wachs



a b

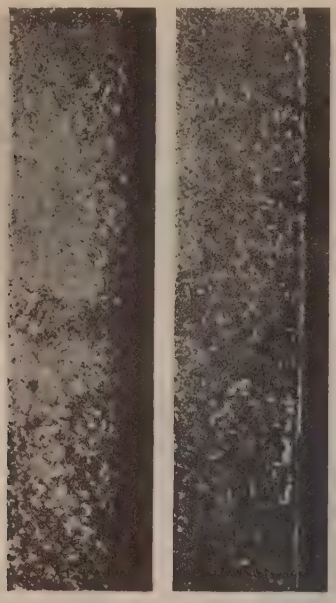
Fig. 4. Bienenwachs zwischen Objektträger und Deckglas geschmolzen und erstarrt mit „Strängen": a im gewöhnlichen Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. 370:1.

auf beiden Seiten an Luft grenzt. Leider gelang es mir nicht, solche Fäden mit einer Flüssigkeit von ihrer Brechzahl zu umhüllen, und ihr wahres Vorzeichen der Doppelbrechung zu bestimmen.

4. Optik in und auf Kapillaren erstarrten Wachses.

Wenn Wachs, wie im vorigen Abschnitt berichtet, auf Glas einachsige Aufrichtung erfährt, dann sollte es, flüssig in eine genügend dünne Kapillare aufgestiegen, nach dem Erstarren einen Wachszylinder mit radial gelegener optischer Achse liefern, also ein Gebilde, das nach Art eines Myelinschlauches aufgebaut wäre. Dahin gerichtete Versuche mißlangen aber; denn in sehr dünnen Kapillaren kristallisierte das Wachs immer unregelmäßig aus. Vielleicht besteht Aussicht auf Erfolg, wenn man solche Kapillaren längere Zeit aufhebt (s. S. 149).

In etwas dickeren Kapillaren dagegen entstand, dem Glas anliegend, eine orientierte Schicht von Wachs, im Inneren aber schieden sich wirr gehäufte Kriställchen ab. Gegenüber dem Objektträgerpräparat bietet die Erstarrung in einer Kapillare den Vorteil, daß man an ihrem Rande die orientierte Wachsschicht im optischen Schnitt beobachten und ihre Dicke messen kann. Fig. 5 zeigt zur Hälfte das Bild einer solchen Kapillare (in Kanadabalsam eingeschlossen) zwischen gekreuzten Nikols; steht sie parallel zur Schwingungsrichtung eines Nikols (Fig. 5a), so erscheint der Rand des Wachses gegen das Glas wie aufgerauht; in Diagonallage aber (Fig. 5b) tritt hier ein feiner Streifen auf, nach dem Glas hin glatt begrenzt, nach innen mehr unregelmäßig, von positivem Vorzeichen in bezug auf den Radius der Kapillare: die orientierte Wachsschicht, durch-

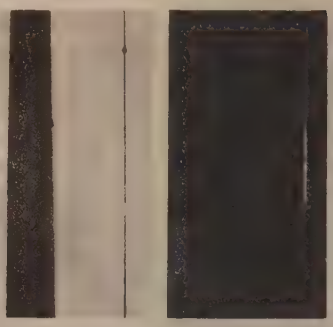


a b

Fig. 5. Bienenwachs, geschmolzen in Glaskapillare aufgestiegen und dann erstarrt, zwischen gekreuzten Nikols (nur die Hälfte der Kapillare ist abgebildet): a in Normal-, b in Diagonallage; am rechten Rande die orientierte Schicht. 370:1.

schnittlich 1 μ dick. Beim Übergang aus der Diagonal- in die Normallage machen sich in kleinsten Abständen Unregelmäßigkeiten der Auslöschung dieser Schicht bemerkbar, was ihren Aufbau aus zahlreichen kleinen Kriställchen bezeugt.

Durch das Eintauchen der Kapillare in das flüssige Wachs bildet sich auch ein dünner Wachsbelag auf ihrer Außenfläche, der sich ebenfalls im optischen Schnitt untersuchen läßt, und zwar kann er in polarisiertem Licht noch in Dicken beobachtet werden, die nahe der Grenze der Auflösung des Mikroskops liegen. Im gewöhnlichen Licht (Fig. 6a) ist an derartigen Stellen überhaupt nichts von einem fremden Überzug des Glases wahrzunehmen, was freilich auch mit den ähnlichen Brechzahlen von Glas, Wachs und Balsam zusammenhängt; zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 6b) aber leuchtet ein feiner Streifen hell auf, der gemäß dem Vorzeichen und dem kontinuierlichen Übergang in dickeren Belag aus Wachs besteht. Auch er bietet nahe der Normallage leichte Störungen der Auslöschung in kleinsten Bereichen dar (siehe oben). In Flächenansicht zeigt der Wachsüberzug an etwas dickeren Stellen einen Aufbau aus großen Sphäriten negativen Vorzeichens, die mit geradlinigen Grenzen aneinander stoßen.



a b

Fig. 6. Bienenwachs in dünnster Schicht auf der Oberfläche einer Glaskapillare erstarrt (nur der rechte Rand der Kapillare ist abgebildet): a in gewöhnlichem Licht; b zwischen gekreuzten Nikols, Wachsschicht sichtbar. 370:1.

5. Optik zu Fäden ausgezogenen Wachses.

H. Ambronn (1889) hat Wachs und Kolophonium (oder Kanadabalsam) zusammengeschmolzen und aus der Masse (im heißen Zustande) feine Fäden ausgezogen; diese erwiesen sich als negativ doppelbrechend in bezug auf die Länge, offenbar infolge der Orientierung des beigegebenen Wachses; denn Fäden aus reinem Kolophonium bzw. Kanadabalsam sind isotrop (oder, wie ich mich gelegentlich bei Kanadabalsam überzeugte, äußerst schwach positiv doppelbrechend). Da es in der Regel Ambronn auch mit stärkeren Vergrößerungen nicht möglich war, in solchen Fäden einzelne Wachsteilchen deutlich zu unterscheiden, rechnet er mit sehr kleinen, negativ in bezug auf die Länge wirkenden Kriställchen, die mit dieser Richtung sich in die Zugrichtung einstellen. Erwärmte Ambronn einen solchen Faden allmählich auf dem Tisch des Mikroskops, so verminderte sich die Doppelbrechung und verschwand manchmal fast ganz; beim Abkühlen stellte sich der frühere Zustand wieder her. Die beim Erwärmen verbleibende Doppelbrechung bezieht Ambronn darauf, daß das Wachs ein Gemenge mehrerer Verbindungen von verschiedenen Schmelzpunkten ist, von denen einige unterhalb dem des Harzes liegen, andere darüber; der letzte Rest von Doppelbrechung kann also erst nach dem Schmelzen des Harzes verschwinden, wobei sich der Faden zu Tropfen zusammenzieht, die Orientierung verloren geht.

Ich habe im Laufe der Jahre mehrfach und so auch jüngst wieder versucht, nach Ambronn's Angaben homogene Kolophonium-Wachsfäden

a b c

Fig. 7. Fäden aus Kolophonium mit beigeschmolzenem Wachs (in Glyzerin befindlich): a in gewöhnlichem Licht, b dasselbe zwischen gekreuzten Nikols, c ein ähnlicher Faden zwischen gekreuzten Nikols unter subtraktiver Wirkung der drehbaren $^1/_{16}\,\lambda$-Glimmerplatte. 370:1.

herzustellen. Die beiden Stoffe wurden in einem Schälchen zusammengeschmolzen und gut verrührt, und dann kühlte die vollkommen klare Masse bis zu geeigneter Temperatur ab; geht man nun mit einer Nadel hinein und zieht sie rasch zurück, so entstehen meterlange Fäden, die an Spinnweben erinnern. Gemäß mikroskopischer Untersuchung enthielten aber die Fäden (Fig. 7a) das Wachs stets als kleine, noch deutlich wahrnehmbare Kriställchen (Fig. 7b), die so gut wie ungeordnet im Kolophonium lagen; ja, gelegentlich (Fig. 7c) wirkte der Faden durch die Anwesenheit der Kriställchen positiv in bezug auf die Länge. Nur einmal, als sehr wenig Wachs dem Kolophonium beigegeben war, beobachtete ich in einem Faden eine homogene axiale Zone von schwacher negativer Doppelbrechung. Manchmal geraten noch unvermengte Anteile von Wachs in die zum Ausziehen verwendete Menge hinein und werden dann bedeutend gestreckt; die so entstandenen, in Kolophonium liegenden Wachsfäden verhielten sich negativ in bezug auf die Länge bei ziemlich einheitlicher Auslöschung. Beiläufig sei hier bemerkt, daß eine ähnliche Streckung auch Luftblasen erleiden, die sich im Faden während des Spinnens befinden, und so werden die Kolophoniumfäden von mehreren bis vielen, äußerst feinen Luftkanälen durchzogen, die positive Formdoppelbrechung erzeugen.

6. Optik in festem Zustande ausgestrichenen Wachses.

D. Brewster (1853) konnte mancherlei feinkörnig kristalline Substanzen durch Aufpressen mit einem Messer auf Glas und nachfolgendes Ausstreichen in gleichmäßig doppelbrechende, nach dem Strich auslöschende Massen verwandeln, darunter Bienenwachs, Seife, Talg. H. Ambronn (1888; 1889) ermittelte das Vorzeichen bei so behandelten fettartigen Stoffen durchweg als negativ in bezug auf die Strichrichtung, wenn ihm auch nicht entging, daß positive Stellen auftreten können. Die Wirkung des Ausstreichens deutete er so, daß die bekannten länglichen „negativen" Wachskriställchen durch den mechanischen Eingriff in die Strichrichtung eingestellt würden. Da deren optische Achse senkrecht zu ihrer Fläche geht (siehe S. 143), müssen sie nach dem Eingriff mehr oder minder auf der Kante stehen, bei negativem Strich mit der optischen Achse quer dazu.

Fährt man z. B. mit dem Fingernagel über eine dünne aufgeschmolzene Wachsschicht, so daß eine Furche entsteht, dann beobachtet man beiderseits an deren Abhang einen kräftig doppelbrechenden negativen Streifen, während in der Tiefe der Rinne das Vorzeichen gewöhnlich positiv ist (Fig. 8). Der Fingernagel geht gleich einem Pfluge durch die Masse der Kriställchen hindurch und schiebt sie beiderseits in die Strichrichtung. Bei der Knetbarkeit des Wachses vollzieht sich das freilich nicht ohne Deformation und Zerkleinerung der Kriställchen.

Bei positiven Stellen in ausgestrichenem Bienenwachs stünden die Wachsblättchen mit der Fläche quer zum Strich, mehr oder minder gegen die Glasfläche geneigt. Durch neuere Untersuchungen sind aber auch Wachse bekannt geworden, die allgemein einen positiven Strich liefern (Etholide aus Pinuswachs, Frey-Wyssling 1938, S. 232), und es liegt daher die Deutung näher, daß der Zusammenhalt des Kristallgitters im Wachs so gering ist, daß es bei kräftigem Ausstreichen molekular zerteilt wird und es zu einer Ausrichtung der positiven Molekeln kommt. Demnach lassen sich mizellare Wachsausstriche (aus kleinen, ja submikroskopischen Kriställchen) mit der optischen Achse quer zum Strich und molekulare Ausstriche mit der optischen Achse parallel dazu unterscheiden.

Fig. 8. In eine dünne aufgeschmolzene Wachsschicht mit dem Fingernagel gezogene Furche zwischen gekreuzten Nikols (nur zur Hälfte wiedergegeben): links das ungeordnete Wachs, in der Mitte der „Strich" am (linken) Abhang der Furche (hell), rechts der Grund der Furche (dunkel). 370:1.

Fig. 9. Strich mit Wachs auf Glas zwischen gekreuzten Nikols: (negative) Streifen (hell) auf dunklem (positivem) Grunde. 370:1.

Es gelingt aber auch, wie es bereits Gaubert (2: 1910) getan hat, Ausstriche herzustellen, indem man mit einem Stück Wachs über eine Glasplatte fährt. So entstehen sehr feine negative Streifen, die meist durch einen positiven Grund getrennt sind (Fig. 9).

7. Optik in festem Zustande aufgepreßten Wachses.

Schon P. Groth (1885, S. 133) beobachtete, daß positiv einachsige Schichten von Wachs entstehen, wenn man die Substanz zwischen zwei Glasplatten zusammenpreßt. Ähnlich sah G. Cesàro (1903) Achsenbilder, wenn er eine aufgeschmolzene Schicht mit dem Spatel plättete. Das Wachs erschien dann orthoskopisch unter allen Azimuten dunkel und konoskopisch zeigte sich ein Interferenzkreuz, bei genügender Dicke der Schicht umgeben von einem Ring (gelegentlich sah ich sogar zwei Ringe); an manchen Stellen traten aber auch positiv zweiachsige Konoskopbilder mit wechselndem Achsenwinkel auf. Da nun die Kriställchen des aufgeschmolzenen Wachses negativ in bezug auf die Länge wirken, so schloß Cesàro, daß die optische Achse senkrecht zu dieser Richtung stehe, und also durch das Plätten sich auf dem Glas aufrichte, während die Nebenachsen nicht orientiert zu sein brauchen. Aus den positiv zweiachsigen Bildern aber folgerte Cesàro, daß die Kriställchen zweiachsig seien und nicht nur mit der I. Mittellinie, sondern auch noch mit den anderen Achsen zur Strichrichtung geordnet werden. Nach Cesàro's und auch meinen Beobachtungen steht die Achsenebene stets senkrecht zur Strichrichtung.

P. Gaubert (1 und 2: 1910) hebt hervor, daß beim Pressen des Wachses zwischen zwei Glasplatten die zunächst opake Substanz mehr und mehr transparent wird infolge der eintretenden Orientierung der Kriställchen (siehe hier S. 142). Dabei sieht man orthoskopisch zunächst Aggregatpolarisation, die allmählich zunehmender Dunkelheit Platz macht. An den ganz dunklen Stellen treten konoskopisch positiv einachsige, an den anderen positiv zweiachsige Interferenzbilder auf, deren Achsenebene und -winkel von Ort zu Ort wechselt. Wie Cesàro rechnet auch Gaubert mit zweiachsigen Kristallen. Gaubert hat an solchen orientierten Wachsschichten die Brechzahlen auf dem Refraktometer gemessen: $n_g = 1{,}538$, $n_k = 1{,}49$, woraus sich eine Doppelbrechung des Wachses von 0,048 ergibt; sie ist also etwas höher als die des Anhydrits (0,045).

Gaubert (1 und 2: 1910; 1921) hebt hervor, daß die Ordnung des Wachses unter Pressung in der Nähe des Schmelzpunktes sich leichter vollzieht[2]). Schon bei 37° C beobachtete er orthoskopisch bei gequetschtem Wachs, Paraffin, Cetin usw. nach einigen Tagen das Auftreten weniger doppelbrechender Stellen, die Konoskopbilder gaben. Die Ordnung beruht nach Gaubert auf der Wirkung des Glases; um sie zu verhindern, muß man mit dickeren Schichten arbeiten. Gaubert möchte annehmen, Wachs und ähnliche Stoffe nähmen eine Mittelstellung ein zwischen den festen und Lehmann's „flüssigen" Kristallen, eine Auffassung, die heute überholt ist, weil gemäß dem Röntgendiagramm die orientierten Wachsschichten dreidimensionalperiodisch strukturiert sind, Parakristalle aber nur ein- oder zweidimensional.

Bei kalt zwischen Glas gepreßten dünnen Wachsschichten, die mehrere Tage bei 37° C lagen, konnte ich keine merkliche Verbesserung der Orientierung wahrnehmen; als ich aber das Präparat einige Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrte, erreichte es stellenweise fast die Durchsichtigkeit von Glas, und zwischen gekreuzten Nikols zeigten sich gut orientierte Bereiche zwischen noch ungeordneten.

[2]) Woog und Yannaquis (1935) haben bei 17°—29°—38° C Wachs durch ein Sieb gepreßt und so Bänder erzeugt, die röntgenographisch (Schwenkaufnahmen) nur schwache Orientierung erkennen ließen, mit Ausnahme der bei 38° C hergestellten. Wurde ein solches Band 48 Stunden bei 40° C gehalten und dann vor den Spektrograph gebracht, so erwies sich die Orientierung bedeutend verbessert. Während in frisch von den Bienen hergestellten Waben die Orientierung des Wachses gering ist, da die Bienen die einachsigen Blättchen (siehe hier S. 141), beim Verarbeiten zerkauen, zeigte eine solche Wabe, die 23 Tage bei 30° C gehalten wurde, eine merkliche Steigerung der Orientierung; noch besser waren die Ergebnisse bei 40° C nach 72 Stunden. Entsprechend boten auch weiße Bienenwaben aus einem tropischen Gebiet (Elfenbeinküste) eine bessere Orientierung dar als solche aus gemäßigtem Klima (Frankreich). Gelbe Waben zeigen stets geringere Orientierung, braune gar keine mehr. Die erwärmten Waben sind nach Woog und Yannaquis (1936) nicht mehr von mattem cremeweißem Aussehen, sondern leicht ambrafarbig und durchsichtiger; ähnlich verhält es sich mit den künstlich hergestellten Bändern nach der Erwärmung. Die weißen Waben werden von den Bienen mit einem gelben Firnis bearbeitet, was nach Woog und Yannaquis (1936) die Waben schneller fest werden läßt. Denn das eben gelb gemachte Wachs orientiert sich unter der Wirkung der Wärme besser als das noch weiße. Daß das braune Wachs sich überhaupt nicht orientiert, hängt wohl mit der Beigabe von „Propolis" (Harz von Nadelbäumen) zusammen, das seine Plastizität vermehrt.

8. Optik aus Lösungen ausgeschiedenen Wachses.

Je nach den Umständen scheidet sich Wachs aus Lösungen in recht verschiedenen Gestalten ab. Dujardin (1850) sah in Zitronenöl gelöstes Wachs als radiäre Scheibchen mit Polarisationskreuz ausfallen. Gaubert (1910b) und H. Tschachmachtschian (1932) bildeten die „negativen" Plättchen ab, die Paraffin liefert, wenn es unter Deckglas aus Xylol auskristallisiert. Ähnliche Versuche mit Wachs ergaben mir stets kleine, sehr dünne und selten ebene Blättchen. Bringt man etwas festes Wachs in Nelkenöl unter Deckglas, so löst es sich zum Teil und fällt dann wieder aus in einem Hof, der das Wachsstückchen umgibt, und zwar ebenfalls in Plättchen, die öfter sternartig zusammentreten. Entsprechende Versuche kann man auch mit Xylol-Kanadabalsam anstellen, und sie werden bisweilen von Mikroskopikern unbeabsichtigt gemacht, wenn das Deckglas eines Dauerpräparates mit Wachsfüßchen gestützt wird: das Wachs löst sich alsbald im Balsam und fällt wieder aus, Trübung in der Nähe der Füßchen erzeugend. In solchen Kanadabalsampräparaten findet man teils ebene Blättchen, teils spanartig aufgerollte, die sich wie ein Ring mit positivem Kreuz darbieten, teils rosettenartige Aggregate mit sehr unregelmäßiger Auslöschung.

Erhitzt man etwas Wachs in Xylol-Kanadabalsam kräftig, so daß es sich darin löst und die Masse nach dem Erkalten sogleich hart wird, dann scheidet sich das Wachs in winzigen Blättchen ab. Die kleinsten von ihnen erscheinen selbst unter starken Objektiven zwischen gekreuzten Nikols wie ein feinster heller Staub und lassen keine bestimmte Form mehr erkennen. Fig. 10a gibt derartige winzige Wachskriställchen zwischen gekreuzten Nikols unter Wirkung der drehbaren Glimmerplatte wieder: die einen erscheinen in Additionslage, hell, die anderen in Substraktionslage, dunkel; die Größe der Teilchen liegt an, ja vielleicht noch unter der Grenze der Auflösung des Mikroskops. Schrittweise gehen diese Wachskriställchen in größere über, die gestreckte Gestalt erkennen lassen; Fig. 10b zeigt eine solche Stelle zwischen gekreuzten Nikols unter Wirkung der drehbaren Glimmerplatte; die Durchschnittslänge der Teilchen liegt hier noch etwas unter 1 μ. Schließlich gelangt man so zu Blättchen, deren Form deutlich zu erkennen ist (Fig. 10c), die mehrere μ Länge erreichen, ja noch darüber hinaus und verhältnismäßig dick sind.

In einem solchen Präparate fand sich um einen Tropfen einer nicht näher bekannten Flüssig-

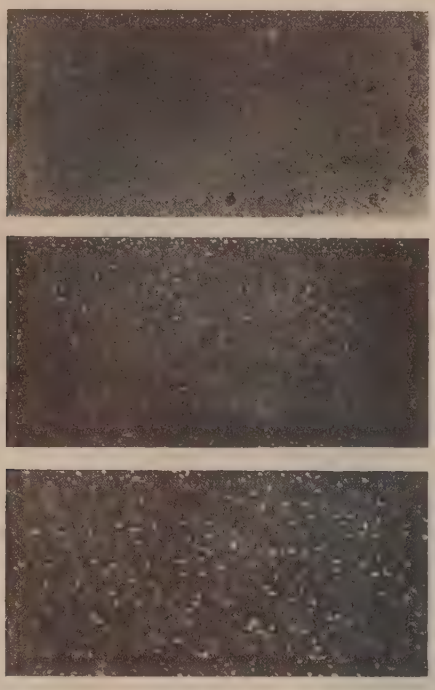


Fig. 10. Wachskriställchen in festem Kanadabalsam nach dem Zusammenschmelzen beider Substanzen ausgeschieden: a, b, c nach steigender Größe der Kriställchen geordnete Stellen. 650:1.

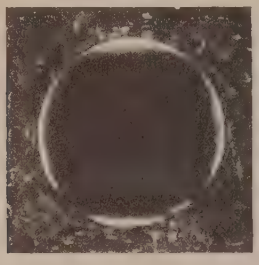


Fig. 11. Wachs in Kanadabalsam gelöst und kristallin ausgeschieden: Orientierung des Wachses um einen eingeschlossenen Flüssigkeitstropfen (positives Kreuz). 370:1.

keit herum das Wachs sehr regelmäßig geordnet, so daß die Umrahmung des Tropfens ein positives Kreuz darbot (Fig. 11).

Zusammenfassung.

Nach einer Erörterung von Doppelbrechung und Feinbau der von der Biene abgeschiedenen Wachsblättchen werden die bisher bekannten und neue polarisationsoptische Versuche mit Bienenwachs beschrieben (und z. T. mit Photogrammen belegt). Diese betreffen zunächst dünne Schichten, die durch Aufschmelzen von Wachs auf Glasplatten oder in und auf Kapillaren, ferner durch Erstarren flüssigen oder Pressen festen Wachses zwischen 2 Glasplatten hergestellt werden, weiter Kolophonium-Wachsfäden und schließlich die Ausscheidungsformen von Wachs aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Schrifttum.

H. Ambronn, Über das optische Verhalten der Cuticula und der verkorkten Membranen. Ber. Dtsch. bot. Ges. **6**, 226 (1888).

— Das optische Verhalten und die Struktur des Kirschgummis. Ber. Dtsch. bot. Ges. **7**, 103 (1889).

— Anleitung zur Benutzung des Polarisationsmikroskops bei histologischen Untersuchungen (Leipzig 1892).

H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

D. Brewster, On the affections of light transmitted through cristallised bodies. Phil. Trans. Roy. Soc. London **104**, 187 (1814).

— Experiments on the depolarisation of light as exhibited by various mineral, animal, and vegetable bodies, with a reference of the phenomena to the general principles of polarisation. Phil. Trans. Roy. Soc. London **105**, 29 (1815).

— On the production of cristalline structure in crystallised powders by compression and traction. Trans. Roy. Soc. Edinbourgh **20**, 555 (1853).

G. Cesàro, Sur un curieux phénomène d'orientation par laminage. Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. **1903**, 432.

L. Dreyling, Die wachsbereitenden Organe bei geselligt lebenden Bienen. Zool. Jb. Anat. **22**, 289 (1906).

F. Dujardin, Sur l'étude microscopique de la cire, appliquée à la recherche de cette substance chez les animaux et les végétaux. C. R. Acad. Sci. Paris **30**, 172 (1850).

F. Ehrenberg, Mittheilungen über Resultate bei Anwendung des chromatisch polarisirten Lichtes für mikroskopische Verhältnisse. Ber. Verh. preuß. Akad. Berlin **1849**, 75.

W. Friedrich, Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen. Physik. Z. **14**, 317 (1913).

A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

P. Gaubert, 1. Sur les cristaux mous et sur la mesure de leurs indices de réfraction. C. R. Acad. Sci. Paris **151**, 532 (1910). — 2. Sur les cristaux mous. Bull. Soc. franç. Minéral. **33**, 326 (1910).

— Sur la récristallisation produit par recuit. C. R. Acad. Sci. Paris **173**, 1089 (1921).

P. Groth, Physikalische Kristallographie (Leipzig 1885).

— Chemische Kristallographie, 3. Teil (Leipzig 1920).

F. Halle, Röntgenographische Messungen homologer Polymethylenverbindungen in orientiert kristallisierter Schicht. Kolloid-Z. **56**, 77 (1939).

G. A. Rösch, Über die Bautätigkeit im Bienenvolk und das Alter der Baubienen. Z. vergl. Physiol. **6**, 264 (1927).
W. J. Schmidt, Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (Bonn 1924).
— Über pleochroitische Fettfäden auf den Nadeln gespießter Insekten. Kolloidchem. Beih., Ambronn-Festschrift **1926**, 51.
— Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Abderhalden's Handb. biol. Arbeitsmeth. Abt. 5, Teil 10, 435 (1934).
— Über das Vorkommen von Wachs im Lumen der Chitinhaare von Bombus. Zool. Anz. **128**, 270 (1939).
H. Tschachmachtian, Über die von H. W. Kranz beschriebenen Kristallbildungen im Inneren der roten Blutkörperchen. Z. Zellforschg **15**, 114 (1932).
D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten (Leipzig 1924).
D. Vorländer und W. Selke, Die einachsige Aufrichtung von festen, weichen Kristallmassen und von kristallinen Flüssigkeiten. Z. physik. Chem. **129**, 435 (1927).
P. Woog und N. Yannaquis, Sur l'orientation des molécules de la cire d'abeille. C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 1400 (1935).
— Orientation des molécules de la cire d'abeille et répercussion sur la solidité des rayons. C. R. Acad. Sci. Paris **202**, 76 (1936).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Ein Universalinstrument zur thermodynamischen Analyse hochelastischer Zustandsänderungen: Das optische Linear-Dynamodilatometer.

Von Edgar Wöhlisch (Würzburg). (Eingegangen am 18. Mai 1942)

Die thermodynamische Analyse hochelastischer Zustandsänderungen erfordert Präzisionsmessungen der Länge sowie der elastischen Zugspannung der Probekörper in Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar in einem möglichst großen Dehnungsbereich.

Aus derartigen Messungen können Schlüsse auf den Mechanismus des elastischen Verhaltens gezogen werden, die insbesondere vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität [Wöhlisch (1, 2)] bedeutungsvoll sind. Über die theoretische Auswertung derartiger Messungen habe ich erst kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet [Wöhlisch (3)]. Es wurde dabei nachgewiesen, daß zur kurzen zahlenmäßigen Kennzeichnung des thermoelastischen Verhaltens der als linearer thermischer Spannungskoeffizient (kurz: l. th. SK.) bezeichnete Ausdruck

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L,$$

d. h. die in Bruchteilen der jeweiligen elastischen Zugkraft K ausgedrückte Kraftänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Länge L, sehr geeignet ist.

Dieser Koeffizient enthält Beziehungen zu den mit der Dehnung verbundenen isothermen Änderungen der Entropie S und der inneren Energie U. Die Beziehung zur Dehnungsentropie lautet

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\frac{1}{K}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T,$$

die Beziehung zur inneren Energie hat die Form

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{K}\right].$$

Die erwähnte Eignung des l. th. SK. zur zahlenmäßigen Kennzeichnung des thermoelastischen Verhaltens ergibt sich daraus, daß β unabhängig von den Dimensionen des verwendeten Probestückes unter gewissen Bedingungen charakteristische Zahlenwerte annimmt.

So erhält man z. B. für den Fall der idealen thermokinetischen Kautschukelastizität, bei welcher die innere Energie des Materials während der Dehnung konstant bleibt und die gesamte Dehnungsarbeit auf Kosten der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme bzw. Entropie erfolgt, den Wert $\beta = \frac{1}{T}$. Man erhält $\beta > \frac{1}{T}$ für den Fall der mit Dehnungskristallisation verbundenen nichtidealen Kautschukelastizität, $\beta = 0$ für den Fall der idealen „potentiell-energetischen Normelastizität" [Wöhlisch (4)], bei welcher das Material während der Dehnung keinerlei Wärme bzw. Entropie mit der Umgebung austauscht $\left[\text{d. h.} -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = 0\right]$, die gesamte Arbeit vielmehr auf Kosten des Vorrats an potentieller Energie geleistet wird. Endlich wird $\beta < 0$ für den Fall der nichtidealen potentiell-energetischen Normelastizität, d. h. für die bei weitem meisten Körper [Näheres bei Wöhlisch (4)].

Eine weitere zur Kennzeichnung des thermoelastischen Verhaltens der Körper wichtige Größe ist bekanntlich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (l. th. AK.) bei konstanter Spannung σ

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\delta L}{\delta T}\right)_{\sigma},$$

der zu dem l. th. SK. in der Beziehung

$$\alpha = -\frac{K}{FE}\cdot\beta$$

steht, wobei K die jeweilige Zugkraft, F den Querschnitt und E den Elastizitätsmodul des Probestückes bedeuten [Wöhlisch (3)].

Wir wollen uns nunmehr methodischen Fragen zuwenden.

Bei allen mit Temperaturvariation verbundenen Messungen an hochelastischen bzw. kautschukelastischen Gebilden kommen gewisse Fehlerquellen in Betracht, auf die ich bereits mehrfach hingewiesen und die ich bei der Konstruktion des „optischen Lineardilatometers" zur Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung berücksichtigt habe [Wöhlisch (5)]. Es sind dies:

1. Der Interferenzfehler: Er besteht darin, daß die Zeigervorrichtung des Dilatometers nicht nur von den thermischen Längenänderungen des zu untersuchenden Materials, sondern auch von denen der das Material tragenden Metallteile (Trägerteile) der Apparatur beeinflußt wird. Dieser Fehler läßt sich praktisch vollkommen dadurch beseitigen, daß die Längsdimensionen der Trägerteile senkrecht zu denen des Probekörpers angeordnet werden.

2. Der Auftriebsfehler: Er besteht darin, daß bei der Temperaturvariation der Probekörper eine Veränderung seines Auftriebes in der Temperierflüssigkeit erfährt und durch diese scheinbare Gewichtsveränderung die Zeigervorrichtung des Instrumentes anders belastet, so daß eine Längenänderung des Körpers vorgetäuscht wird. Der Auftriebsfehler, der sich vor allem bei nur unter schwacher Spannung in der Meßapparatur befestigten Probekörpern auswirken kann, läßt sich bei horizontaler Anordnung des Körpers durch Unterstützung mit einer Quarzplatte beseitigen [Renk und Wöhlisch]. Quarz ist hierzu wegen seines außerordentlich kleinen l. th. AK. besonders geeignet.

Zur Messung der Koeffizienten α und β, d. h. der thermischen Ausdehnung einerseits, der thermischen Spannungsänderungen andererseits, benötigte man bisher ausnahmslos zwei verschiedene Instrumente: ein Dilatometer und ein Dynamometer. Konstruktionen, die beide Arten von Messungen an dem gleichen Probekörper durchzuführen gestatten, liegen meines Wissens bisher nicht vor. Soviel ich sehe, existiert denn auch bisher keine in dem eingangs angedeuteten Sinne vollständige thermodynamische Analyse der elastischen Zustandsänderungen irgendeines Materials.

Im folgenden soll nun kurz das Grundprinzip eines neuen Meßinstrumentes beschrieben werden, das ich als optisches Linear-Dynamodilatometer bezeichne, da es die Eigenschaften eines Dynamometers und Dilatometers in sich vereinigt (Fig. 1), und mit dem wir zur Zeit Messungen an kautschukelastischen Objekten biologischer und nichtbiologischer Herkunft anstellen.

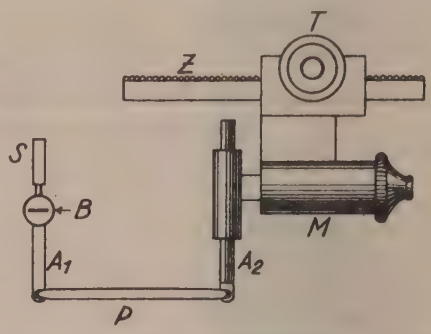


Fig. 1. Schematische Darstellung des optischen Linear-Dynamodilatometers.

Der Probekörper P ist in der Temperierflüssigkeit — bei nur geringer Dehnung durch eine Quarzplatte unterstützt — zwischen zwei vertikal angeordneten Trägern, dem Dynamometerarm A_1 und dem Dilatometerarm A_2, ausgespannt; der „Interferenzfehler" ist somit vermieden.

Der Dynamometerarm A_1 sitzt an einer horizontal ausgespannten Blattfeder (Rasierklinge, Uhrfeder oder dergleichen), die als Torsionsfeder dient. Die Feder trägt auf ihrer oberen Seite den Spiegel S. Die Messung der Zugkraft des Probekörpers und ihrer thermischen Änderungen erfolgt in bekannter Weise durch stark vergrößernde optische Registrierung der Torsion der geeichten Blattfeder mittels Fernrohr und Skala. Die Feder muß so kräftig gehalten sein, daß ihre Torsion durch die thermischen Spannungsänderungen des Probekörpers minimal ist, so daß die Länge des Probekörpers bei den Temperaturvariationen als praktisch konstant angesehen werden kann. Um die thermischen Spannungsänderungen trotzdem mit genügender Genauigkeit messen zu können, muß im allgemeinen eine sehr starke optische Ver-

größerung — 600fach und darüber — der wirklichen Längenänderungen des Probekörpers angewendet werden. Hierzu ist ein langer Lichthebel und ein möglichst stark vergrößerndes Ablesefernrohr erforderlich.

Der Abstand des Dilatometerarms A_2 vom Dynamometerarm A_1 kann durch Grob- und Feinregulierung weitgehend verändert werden. Der Grobregulierung dient die Zahnstange Z mit der Triebschraube T, der Feinregulierung die Mikrometerschraube M. Mittels der Grobregulierung wird der Probekörper vor dem Versuch auf den gewünschten Dehnungsgrad eingestellt. Die Längenänderungen können an einer Millimeterskala abgelesen werden. Aus diesen Werten und den vom Dynamometerspiegel angezeigten zugehörigen Kraftwerten ergibt sich das Kraft-Längendiagramm des Versuchskörpers für beliebige Temperaturen.

Die Mikrometerschraube M dient der Bestimmung der thermischen Längenänderungen des Probekörpers im unmittelbaren Anschluß an die Bestimmung der thermischen Spannungsänderung. Dies geschieht nach folgendem meines Wissens neuartigem Prinzip: Durch eine bestimmte Temperaturänderung von T auf $T + \Delta T$ habe der Probekörper eine Änderung seiner Zugkraft ΔK erfahren, wodurch der Dynamometerspiegel um den Winkel φ aus seiner Grundstellung bei der Anfangstemperatur abgelenkt worden sei. Die Länge des Probekörpers ist hierbei, wie bereits erwähnt, wegen der Geringfügigkeit der auftretenden Federtorsion praktisch konstant geblieben. Es braucht nunmehr nur unter Konstanthaltung der Temperatur $T+\Delta T$ der Dilatometerarm des Instrumentes mittels der Mikrometerschraube M, um soviel verschoben zu werden, daß der Spiegelausschlag und damit die durch den Temperatursprung ΔT hervorgerufene Kraftänderung ΔK völlig rückgängig gemacht wird. Wie leicht einzusehen, ist die mit der Verschiebung des Dilatometerarms identische Längenänderung des Präparates nichts anderes, als die bei konstanter Spannung durch den Temperatursprung ΔT hervorgerufene Längenänderung ΔL.

Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Messung der ja im allgemeinen sehr kleinen thermischen Längenänderungen zu erreichen, wird die Verschiebung des Dilatometerarms durch direkte mikroskopische Ausmessung mittels Mikrometerokular ermittelt.

Zusammenfassung.

Es wird ein mit optischer Ablesung versehenes, als Linear-Dynamodilatometer bezeichnetes universelles Meßinstrument beschrieben, das erstmalig eine vollständige thermodynamische Analyse linearer elastischer Zustandsänderungen (Dehnung und Entspannung) hochelastischer Körper ermöglicht, da es sowohl die thermischen Änderungen der elastischen Zugkraft bei konstanter Länge als auch die thermischen Änderungen der Länge bei konstanter Zugkraft für beliebige Dehnungsgrade der Probekörper zu messen gestattet, während bisher für jede der beiden Messungen ein eigenes Instrument nötig war.

Schrifttum.

1. E. Wöhlisch, Verh. physik.-med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926).
2. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).
3. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **95**, 296 (1941).
4. E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **96**, 261 (1941).
5. E. Wöhlisch, Z. Biol. **91**, 137 (1931).
6. F. Renk und E. Wöhlisch, Pflügers Arch. **243**, 110 (1939).

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Zur physikalischen Inhomogenität aktiver fester Stoffe.

55. Mitteilung über aktive Stoffe.[1])

Von R. Fricke (Stuttgart).
Nach Versuchen von H. Pfau.

(Eingegangen am 15. Mai 1942)

Nachdem es bereits verschiedentlich gelungen ist, an Hand der Messung von Gasgleichgewichten über verschieden weit abreagierten zweiphasigen festen Systemen aktiver fester Stoffe nachzuweisen, daß in solchen Stoffen ein gewisser Verteilungszustand der Aktivität vorhanden ist[2]), sei kurz über eine Untersuchung berichtet, deren Ziel

[1]) 54. und 53. Mitteilung: W. Schröder und H. Schmäh, Z. Elektrochem. **48**, 241 und 301 (1942). 52. Mitteilung: R. Fricke und G. Weitbrecht, Z. Elektrochem. **48**, 106 (1942).

[2]) R. Schenck und H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 39 (1929) und zahlreiche andere Arbeiten von R. Schenck, sowie weiter von G. F. Hüttig und deren Mitarbeitern. Entsprechende Befunde bei gleichzeitiger röntgenographischer Bestimmung der Primärteilchengröße und der Störstruktur erhoben R. Fricke und G. Weitbrecht, Z. Elektrochem. **48**, 87 (1942), und zwar S. 104ff.

eine Fraktionierung chemisch einheitlicher aktiver Stoffe in verschieden aktive Anteile war. Zur Festlegung der Aktivitätsgrade wurden vergleichende Bestimmungen der Lösungswärmen in bestimmten Lösungsmitteln ausgeführt.

1. Aktive Zinkoxyde.

Es wurden zwei Sorten von aktiven Zinkoxyden fraktioniert.

Das eine aktive ZnO (ZnO I) war gewonnen durch zunächst 6stündiges Entwässern von in dünner Schicht ausgebreitetem stabilem ε-$Zn(OH)_2$[3]) bei 100° C in einem Vakuum von 10^{-3} mm Hg über kalter konz. Schwefelsäure. Anschließend folgte eine im übrigen vollkommen gleiche 5stündige Trocknung über kaltem P_2O_5. Der Wassergehalt des Präparates betrug danach noch 1,7 Proz. ($Zn(OH)_2$: 18,13 Proz.

Das andere aktive ZnO (ZnO II) war aus durch geeignete Fällung von Zinknitratlösung mit Lauge erhaltenem amorphem Zinkhydroxyd durch spontane Zersetzung unter der Mutterlauge bei Zimmertemperatur entstanden. Es hatte nach dem Auswaschen und zweistündigen Trocknen im Vakuum (10^{-2} mm Hg) über konz. Schwefelsäure einen restlichen Wassergehalt von 4,34 Proz.

Bezüglich der genaueren Darstellung dieser Präparate sei auf die betreffenden früheren Arbeiten verwiesen[4]). Dort finden sich auch die interessierenden Angaben über die beobachteten Erhöhungen der Wärmeinhalte und die röntgenographisch ermittelten Ursachen der Aktivität, welche vornehmlich in unregelmäßigen Gitterstörungen bestanden.

Die Fraktionierung ging von der Voraussetzung aus, daß sich die aktivsten Anteile der Präparate schneller lösen werden als die weniger aktiven. Als Lösungsmittel verwandten wir kalte CO_2-freie Kalilauge bis zu einer Konzentration von 7,5 n hinauf. Eine Umwandlung des Bodenkörpers in Zinkat kommt unter diesen Konzentrationen noch nicht in Frage[5]).

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß wir kleinere Portionen des aktiven Oxydes in Zentrifugengläsern[6]) zunächst einige Minuten mit einer ausreichenden Laugenmenge in der Kälte schüttelten. Dann wurde zur Ausflockung kolloid gelösten Zinkoxydes etwas NaCl zugegeben und das ungelöste ZnO abzentrifugiert. Nach Abgießen der Lösung wurde der Bodenkörper mit kaltem, CO_2-freiem, NaCl-haltigem Wasser übergossen, mit einem Nickelspatel gründlich aufgerührt und wieder abgeschleudert. Nach Dekantieren der Waschflüssigkeit wurde dieser Vorgang wiederholt, bis sich kein Kalium im Niederschlag mehr nachweisen ließ. Darauf folgten noch 5 entsprechende Waschungen mit NaCl-freiem und CO_2-freiem Waschwasser, bei denen aber stets ein gewisser Verlust an ZnO durch kolloide Auflösung eintrat. (Bezüglich der Fraktionierung nach den Korngrößen vgl. weiter unten beim α-Fe_2O_3.)

Das so gereinigte ZnO wurde zunächst einige Stunden unter einem Vakuum von 10^{-2} mm bei Zimmertemperatur über Ätzkali und anschließend zwei Tage lang unter den gleichen Bedingungen über P_2O_5 getrocknet.

Die Bestimmung der Lösungswärmen geschah fast vollkommen analog zu einem bereits früher geschilderten Verfahren[7]) in je einem gleich großen Überschuß von 2,04 n Salzsäure bei 17,6° C.

Es wurden jeweils die Lösungswärmen des ursprünglichen Oxydes und der Lösungsrückstände gemessen. Die Korrekturen wegen der Wassergehalte wurden unter der früher anderweitig begründeten Annahme vorgenommen, daß das Wasser zu einer entsprechenden Menge von kristallisiertem Zinkhydroxyd gehörte, dessen Lösungswärme für diese Zwecke gesondert bestimmt wurde[8]).

In Tabelle I finden sich neben einigen weiteren experimentellen Angaben die Resultate.

Man ersieht aus der Tabelle I, daß die Lösungsrückstände der aktiven Oxyde erwartungsgemäß alle eine niedrigere Lösungswärme haben als die Ausgangsmaterialien, und zwar um so ausgesprochener, je kleiner der prozentuale Lösungsrückstand war (Versuch 2 und 3).

Aus den Lösungswärmen des Ausgangsmateriales und des Lösungsrückstandes und aus der prozentualen Menge des Lösungsrückstandes läßt sich die Lösungswärme des Herausgelösten berechnen. Die Resultate finden sich in der letzten Vertikalen von Tabelle I. Da es sich dabei auch um mittlere Lösungswärmen handelt, liegen die Werte um so höher, je weniger herausgelöst wurde (Versuch 2 und 3).

[3]) R. Fricke und K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 357 (1937); W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta **13**, 314 (1930).

[4]) R. Fricke und K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 366 (1937); R. Fricke und P. Ackermann, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 177 (1933).

[5]) R. Scholder und H. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 355 (1933); Erich Müller, Z. Elektrochem. **33**, 134 und 309 (1927).

[6]) aus Jenaer Geräteglas.

[7]) R. Fricke und K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 357 (1937).

[8]) R. Fricke und K. Meyring, loc. cit. und Z. anorg. allg. Chem. **230**, 366 (1937).

Tabelle I.

Nr.	Konzentration der zur Fraktionierung verwandten Kalilauge	Präparat	Wassergehalt Proz.	Lösungswärme des wasserfreien Oxydes in kcal/Mol ZnO Einzelwerte	Mittel	Errechnete Lösungswärme des herausgelösten Anteiles
		Fraktionierung des aktiven Zinkoxydes I				
1	—	Ausgangsmaterial	1,71	16,56; 16,64	**16,60**	—
2	3,8 n	Rückstand des Fraktionierungsversuches 1 (62 Proz. der Ausgangsmenge)	1,55	16,21; 16,32	16,27	17,14
3	7,5 n	Rückstand des Fraktionierungsversuches 2 (25 Proz. der Ausgangs-(menge)	1,63	16,10; 15,81	15,96	16,83
		Fraktionierung des aktiven Zinkoxydes II				
4	—	Ausgangsmaterial	4,34	17,03; 16,82	**16,93**	—
5	7,5 n	Rückstand des Fraktionierversuches (47 Proz. der Ausgangsmenge)	3,95	16,46; 16,64	16,55	17,27

Wenn im Gegensatz zu unserer Voraussetzung ein Teil des in den Präparaten vorhandenen Wassers nicht kristallisiertem $Zn(OH)_2$ entsprach, sondern nur Feuchtigkeitswasser war, so würden sich dadurch die gefundenen Oxydlösungswärmen verringern, und zwar für 1 Proz. Feuchtigkeit um rund 0,15 kcal.

2. Aktive α-Fe-III-Oxyde.

Eine wesentlich größere Zahl von Fraktionierversuchen wurde mit aktivem α-Fe_2O_3 ausgeführt.

a) Als Ausgangsmaterial für das α-Fe_2O_3 diente ein nach bereits früher geschildertem Verfahren hergestelltes α-FeOOH[9]). Dieses wurde in 2 Portionen hergestellt. Die eine (benutzt für das Ausgangsoxyd von Tabelle II und IV) hatte nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 einen Wassergehalt von 12,13 Proz., die andere (benutzt für das Ausgangsoxyd von Tabelle III) einen solchen von 12,34 Proz. (theoretisch 10,14 Proz.).

Aus diesen Präparaten gewannen wir das aktive α-Fe_2O_3 durch einstündige Entwässerung bei 250° im Vakuum (10^{-2} mm) über kaltem P_2O_5[9]). Die Entwässerung geschah in vielen kleinen Portionen unter häufigerem Umschütteln des Materiales, um ein jeweils durch die ganze Masse hindurch möglichst gleichmäßiges und genügend schnelles Entweichen des Wasserdampfes zu erreichen. Für jede Versuchsreihe wurden die Produkte einer genügenden Zahl von Entwässerungen in einer heiß vorgetrockneten Glasflasche mit Schliffstopfen durch Schütteln intensiv gemischt. Die Wassergehalte lagen alle über 2,5 Proz.

b) Die Fraktionierungen wurden auf verschiedene Weisen vorgenommen:

α) Lösungsversuche mit Flußsäure. Eine bestimmte Menge des aktiven α-Fe-III-oxydes wurde in einem aus Feinsilber bestehenden Erlenmeyer-Kölbchen bei Zimmertemperatur kurze Zeit (z. B. eine Minute) mit einem Überschuß von 12proz. Flußsäure (pro analysi Merck) geschüttelt. Sofort anschließend wurde das Ungelöste durch einen Platin-Neubauer-Tiegel abfiltriert und ausgewaschen. Schon nach fünf Waschungen ließ sich Fluorion weder im Waschwasser noch im Oxyd mehr nachweisen. Darauf wurde noch einige Male gewaschen und dann zuerst über Ätzkali und danach über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

β) Fraktionierung durch Rehydratisierung. Bei diesem Fraktionierverfahren wurde ein gänzlich anderer Weg eingeschlagen auf folgender Grundlage: Frühere Versuche hatten gezeigt, daß α-FeOOH im Gleichgewicht mit sehr aktivem α-Fe_2O_3 bei Zimmertemperatur unter Wasser vollkommen beständig ist, im Gleichgewicht mit wenig aktivem bzw. inaktivem α-Fe_2O_3 dagegen nicht[10]). Infolgedessen war zu erwarten, daß sich genügend aktives α-Fe_2O_3 unter Wasser von Zimmertemperatur neben darin vorhandenen

[9]) R. Fricke und P. Ackermann, Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934).

[10]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit.

Resten von α-FeOOH zu diesem kristallinen Hydroxyd rehydratisieren würde, und zwar bei sonst vergleichbaren Verhältnissen um so schneller, je höher die Aktivität des Oxydes ist.

Wir gingen deshalb für die „Fraktionierung" so vor, daß wir das aktive Oxyd verschieden lange unter zeitweiligem Aufrühren in kaltem Wasser beließen. Danach wurde abfiltriert und zunächst drei Stunden im Vakuum von 10^{-2} mm über Ätzkali vorgetrocknet, dann gepulvert und 24 Stunden in der gleichen Weise über P_2O_5 getrocknet.

Als in α-FeOOH gebundenes Wasser wurde weiter (wie bei allen unseren Kalorimetrierungen des α-Fe_2O_3 [vgl. unten]) nur das Wasser angesehen, welches sich bei 100° im Vakuum (10^{-2} mm) neben kaltem P_2O_5 nicht entfernen ließ. Es ist offensichtlich, daß auf diese Weise nur ein bestimmter Bruchteil der gesamten Rehydratisierung erfaßt wurde, weil α-FeOOH nur im Gleichgewicht mit sehr aktiven α-Fe_2O_3-Sorten bei 100° über P_2O_5 „stabil" ist[10]). Da dieser Bruchteil aber bei allen Versuchen unter denselben Bedingungen festgelegt wurde, war ein Vergleich von Präparat zu Präparat möglich.

Wenn das verwandte Oxydpräparat aus verschieden aktiven Anteilen bestand, so mußte der nicht rehydratisierte Teil des Präparates eine kleinere Lösungswärme besitzen als das Ausgangsmaterial. Dies wurde nachgeprüft (vgl. unten).

γ) Fraktionierung nach der Korngröße. Schließlich wurde eine Aufteilung des aktiven Oxydes in zwei Korngrößenbereiche durchgeführt, und zwar in folgender Weise: Das Oxyd wurde mit einem Bromoform-Chloroform-Gemisch geeigneten spezifischen Gewichtes kräftig geschüttelt. Nachdem sich beim anschließenden ruhigen Stehenlassen die Hauptmenge des Oxydes wieder abgesetzt hatte, wurde der feinkörnige, noch suspendierte Anteil durch ein gut vorgetrocknetes Filter abfiltriert. Der ganze Vorgang wurde mit dem sich jeweils abgesetzt habenden Teil so oft wiederholt, bis das insgesamt aus den Suspensionen abfiltrierte feinere Material mengenmäßig dem sich absetzenden gröberen etwa entsprach. Anschließend wurden die beiden Fraktionen mit Tetrachlorkohlenstoff dekantiert und ausgewaschen. Der anhaftende Tetrachlorkohlenstoff wurde schließlich aus den Präparaten durch mehrstündiges Absaugen bei Fernhaltung von H_2O-Dampf entfernt.

Die Substanzen waren hinterher vollkommen geruchlos und enthielten keine Bromionen oder freies Br_2. Dementsprechend war das benutzte Bromoform nach Beendigung der Versuche noch unzersetzt. (Probe mit wässeriger Lackmuslösung und Überschichten mit wässeriger Silbernitratlösung.)

Vorbereitung der benutzten Flüssigkeiten: Das Bromoform wurde vor dem Gebrauch zuerst mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem $CaCl_2$ getrocknet. Dann wurde es zweimal im Vakuum destilliert unter jedesmaligem Verwerfen des Vorlaufes und des Rückstandes. Aufbewahrung nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol im Dunkeln und unter Kühlung mit Eis. Auch beim Arbeiten mit dem Bromofrom wurde mit Eis gekühlt und das Licht möglichst ferngehalten.

Das verwandte Chloroform wurde ebenfalls vor der Verwendung mit $CaCl_2$ getrocknet und durch Fraktionieren gereinigt.

Die gleiche Behandlung erfuhr der benutzte Tetrachlorkohlenstoff.

c) Die Bestimmung der Lösungswärmen geschah in 40proz. Flußsäure bei 32° ± 0,5°. Für eine Versuchsreihe (Tabelle II) wurde stets Flußsäure aus demselben Vorratsgefäß, also vom gleichen Reinheitsgrad verwandt. Bezüglich der Methodik können wir ganz auf eine frühere Arbeit verweisen[11]).

Die Umrechnung der direkt gefundenen Lösungswärmen auf die in den Präparaten vorhandene Oxydmenge geschah in folgender Weise: Durch Trocknung des Präparates bei 100° im Vakuum (10^{-2} mm) neben kaltem P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz wurde das „Ballastwasser" bestimmt. Wenn das Präparat einschließlich des „Ballastwassers" zur Kalorimetrierung gelangt war, so wurde dieses für die Berechnung von der Einwaage abgezogen.

Für das nach der Trocknung bei 100° im Präparat verbliebene Wasser wurde angenommen, daß es der stöchiometrischen Menge α-FeOOH entsprach. Um deren Einfluß berücksichtigen zu können, wurde die Lösungswärme des jeweils als Ausgangsmaterial für die Darstellung des aktiven Oxydes verwandten α-FeOOH gesondert bestimmt. Mit Hilfe dieser Lösungswärme ließ sich aus der gemessenen Gesamtlösungswärme des Präparates und dem Gehalt an α-FeOOH die Lösungswärme des in dem Präparat vorhandenen aktiven Oxydes berechnen. Weiteres zu dieser Berechnung vgl. bei der Besprechung der Resultate.

d) Die Resultate und ihre Besprechung. Die Resultate finden sich neben weiteren experimentellen Daten in Tabelle II—IV.

[11]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit.

Tabelle II. Fraktionierung mit Flußsäure. Lösungswärme des verwandten α-FeOOH in der betr. Flußsäure 46,13 ± 0,1 kcal/Mol $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$.

Präparat	Ballast-Wasser Proz.	α-FeOOH—Wasser Proz.	Lösungswärme des Oxydes in kcal/Mol Fe_2O_3 Einzelwerte	Mittel
Aktives Ausgangsoxyd	0,88	2,63	51,80; 51,84; 51,44	51,69
Rückstand der Fraktionierung (11 Proz. der Ausgangsmenge) . . .	3,34	7,70	49,15; 48,85	49,00

Tabelle III. Fraktionierung durch Rehydratisierung. Lösungswärme des verwandten α-FeOOH in der betr. Flußsäure 48,80 ± 0,25 kcal/Mol $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$.

Nr.	Präparat	Zeit der Rehydratisierung unter kaltem Wasser in Stunden	Ballast-Wasser Proz.	α-FeOOH—Wasser Proz.	Lösungswärme des Oxydes in kcal/Mol Fe_2O_3 Einzelwerte	Mittel
1	Aktives Ausgangsoxyd	—	0,33	2,46	55,00; 54,40	54,70
2	Rehydratisiertes Material	2	1,46	2,81	53,84; 54,13	53,99
3		2	1,64	2,79	53,67; 54,01	53,84
4		24	1,29	2,78	53,26; 53,25	53,26
5		24	1,39	2,79	53,40; 53,58	53,49
6		150	1,22	2,91	52,99; 53,37	53,18
7		150	1,45	2,97	53,22; 53,79	53,50

Tabelle IV. Zerlegung in verschiedene Korngrößen. Lösungswärme des verwandten α-FeOOH in der betr. Flußsäure 46,13 ± 0,1 kcal/Mol $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$.

Nr.	Präparat	Ballast-Wasser Proz.	α-FeOOH—Wasser Proz.	Lösungswärme des Oxydes in kcal/Mol Fe_2O_3 Einzelwerte	Mittel
1	Feinteilige Fraktion (42,5 Proz. der Ausgangsmenge)	1,38	4,26	51,91; 52,32	52,12
2	Grobteilige Fraktion (57,5 Proz. der Ausgangsmenge)	1,86	4,10	52,00; 52,72	52,36

Aus Tabelle II erkennt man, daß in Analogie zu den Versuchen mit aktivem ZnO (Tabelle I) beim Lösungsversuch tatsächlich ein Rückstand blieb, dessen Oxydgehalt eine beträchtlich geringere Lösungswärme besaß, als das Oxyd im Ausgangsmaterial. Gleichzeitig reicherte sich im Lösungsrückstand das α-FeOOH des Ausgangsmateriales stark an, so daß der Schluß gerechtfertigt erscheint, daß das Hydroxyd sich in der verwandten Flußsäure im Mittel langsamer löste als das aktive Oxyd. Die Anreicherung ist deshalb so stark, weil der beim Löseversuch verbliebene Rückstand rel. klein (11 Proz. der Ausgangsmenge) war. Aus diesem Grunde liegt auch die Lösungswärme des Oxydes im Rückstand so stark unter der des Ausgangsoxydes.

Die Rehydratisierungsversuche (Tabelle III) verliefen ebenfalls mit dem erwarteten Erfolg. Tatsächlich ergab sich nach allen Versuchen eine gewisse, wenn auch nur geringe Vermehrung des α-FeOOH-Wassers, welche mit Steigerung der Rehydratisierungszeit noch etwas zunahm. Aus früheren kalorimetrischen Untersuchungen[12]) läßt sich ableiten, daß nur im Gleichgewicht mit besonders aktiven Anteilen des α-Fe_2O_3 ein α-FeOOH stabil sein kann, welches bei der von uns verwandten Trocknung bei 100° im Vakuum (10^{-2} mm) neben kaltem P_2O_5 noch beständig ist. Die gefundenen rehydratisierten Mengen entsprechen also besonders hoch aktiven Anteilen des Oxydes. Hierdurch wird verständlich, daß die nicht rehydratisierten Anteile trotz des geringen Umfanges der Rehydratisierung eine gegenüber dem aktiven Ausgangsoxyd deutlich verringerte Lösungswärme besitzen.

Die sich theoretisch aus den Werten von Tabelle III ergebenden Lösungswärmen des sich stabil rehydratisierenden Oxydanteiles lägen zwischen rund 80 und 100 kcal/Mol Fe_2O_3. Da diese Zahlen wegen der Kleinheit der Rehydratmenge

[12]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit.

sehr unsicher sind, sehen wir von ihrer Angabe im einzelnen ab.

Tatsächlich muß nach dem oben Gesagten ein kleiner Teil des „Ballastwassers" ebenfalls noch Hydroxydwasser gewesen sein, aber ein Hydroxydwasser im Gleichgewicht mit weniger aktivem α-Fe_2O_3[13]). Die Einteilung in „Ballastwasser" und „Hydroxydwasser" ist also bis zu einem gewissen Grade willkürlich. Für jede 0,1 Proz. Ballastwasser, welche tatsächlich noch α-FeOOH entsprachen, würden sich die gefundenen Lösungswärmen des reinen Oxydes in Tabelle II bis IV um rund 0,06 kcal erhöhen. Von da aus betrachtet sind also die gefundenen Lösungswärmen etwas zu klein. Auf der anderen Seite wurde die durch das Ballastwasser verursachte Verdünnungswärme der Kalorimetersäure nicht von der beobachteten Lösungswärme abgezogen. Aus diesem Grunde sind die gefundenen Lösungswärmen von Tabelle II—IV etwas zu hoch, und zwar für 1 Proz. tatsächliches Ballastwasser um 0,05 kcal. Beide Einflüsse dürften sich innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen kompensieren.

Tabelle IV zeigt, daß der Wärmeinhalt des aktiven Oxydes mit seiner Korngröße nicht meßbar zusammenhängt, weil es nicht gelang, durch die Zerlegung in einen gröberen und einen feineren Anteil zwei Fraktionen mit verschiedenem Wärmeinhalt zu gewinnen. Mit dem gleichen Ergebnis wurden so noch weitere Versuchsreihen durchgeführt, von deren Wiedergabe wir wegen der ebenfalls negativen Resultate absehen.

Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß wir als Hauptursache der Aktivität des aus α-FeOOH durch vorsichtige thermische Entwässerung gewonnenen aktiven α-Fe_2O_3 nicht besonders geringe Primärteilchengrößen, sondern unregelmäßige Gitterstörungen feststellten[14]), wobei aber auch hervorgehoben sei, daß Primärteilchengröße und Korngröße verschiedene Begriffe sind, weil das „Korn" wohl in den meisten Fällen ein Konglomerat von Primärteilchen, also ein Sekundärteilchen ist[15]).

[13]) Normales synthetisches α-FeOOH ist bei 200° im Hochvakuum neben kaltem P_2O_5 noch vollkommen beständig.

[14]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit.

[15]) R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941); R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 13 (1941); R. Brill, Z. Elektrochem. **46**, 491 (1940); W. Feitknecht und R. Fricke, Kolloid-Z. **95**, 355 (1941).

[16]) R. Schenck und H. Wesselkock, loc. cit.; R. Fricke und G. Weitbrecht, loc. cit. u. a. a. O

3. Allgemeine Diskussion der Resultate.

Sowohl gegen die Ergebnisse der Lösungs-, als auch der Rehydratisierungsversuche könnte man den Einwand erheben, daß die erhaltenen geringeren Lösungswärmen der Lösungsrückstände bzw. der Rehydratrückstände einfach darauf zurückzuführen seien, daß die Präparate unter den Lösungsmitteln bzw. unter Wasser gealtert sind. Hiergegen sprechen abgesehen von der Kürze der Einwirkungsdauer dieser Flüssigkeiten und der niederen Temperatur der Einwirkung folgende Umstände:

1. Die durch die Versuche zu Tabelle III erwiesene Tatsache, daß ein besonders aktiver Anteil des aktiven α-Fe-III-oxydes tatsächlich rehydratisiert.

2. Der in anderen Arbeiten an Hand der Messung von Gasgleichgewichten geführte Nachweis der „physikalischen" Inhomogenität von ähnlich hergestellten aktiven festen Stoffen[16]).

Zusammenfassung.

1. Durch Herauslösen der aktivsten Anteile gelang der Nachweis, daß in aktivem ZnO und α-Fe_2O_3 ein Verteilungszustand der Aktivität besteht. Als Kriterium der Aktivität wurde die Lösungswärme benutzt.

2. Der Verteilungszustand der Aktivität ergab sich weiter aus folgendem: Von genügend aktivem α-Fe_2O_3 läßt sich ein kleiner Teil bei Zimmertemperatur zu α-FeOOH rehydratisieren. Das dabei nicht rehydratisierte α-Fe_2O_3 besitzt eine kleinere Lösungswärme als das Ausgangsoxyd.

3. Zwei Fraktionen desselben aktiven α-Fe_2O_3, welche sich nur durch ihre Korngröße unterschieden, besaßen praktisch dieselbe Lösungswärme.

* * *

Die oben geschilderte Untersuchung wurde in den Jahren 1934/35 im Chem. Institut der Universität Greifswald ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung wertvoller Apparate bestens gedankt!

Aus dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden.

Über den Einfluß der Kolloide bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle an der Kathode.

Von Friedrich Müller (Dresden). (Eingegangen am 30. Mai 1942)

Als Einführung zu einer späteren systematischen Arbeit über den Einfluß anorganischer Kolloide bei der elektrolytischen Metallabscheidung soll im folgenden ein kurzer Überblick über die dabei zu behandelnden Probleme gegeben werden.

Bekanntlich vollzieht sich der Übergang der hydratisierten Metallionen einer wässerigen Elektrolytlösung in das Ionengitter der Kathode aus dem sog. „Kathodenfilm", der an der Elektrode anliegenden, äußerst dünnen Flüssigkeitsschicht, heraus, deren Struktur zur Gewinnung weiterer Unterlagen über den Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung sowohl für die Grundlagenforschung wie auch für die technische Anwendung in Galvanotechnik und Elektrometallurgie dringend weiterer Aufklärung bedarf[1]). Die Struktur der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle wird in teilweise recht unübersichtlicher Weise von einer großen Anzahl sich häufig überlagernder Faktoren beeinflußt, von denen neben den rein elektrischen Bedingungen, wie Stromdichte, Kathodenpotential und Leitfähigkeit nicht nur die Konzentration des Elektrolyten, die Temperatur, Diffusions- und Konvektionsverhältnisse, die Viskosität, die chemische Natur, Struktur und Vorbehandlung des Grundmetalls, die Art der Anionen u. a. m. eine wichtige Rolle spielen, sondern auch Zusätze von Fremdstoffen häufig von größter Bedeutung sind.

Besonders interessant und technisch äußerst wichtig ist die Wirkung von kolloiden Fremdstoffen auf die Abscheidungsform von Metallen an der Kathode. Diese Wirkung ist schon seit langer Zeit bekannt und unter den verschiedensten Gesichtspunkten untersucht worden[2]). Fast immer wird durch den Zusatz von Kolloiden eine feinkörnigere Abscheidung angestrebt, die sowohl für die Zwecke der Galvanotechnik wie auch der Elektrometallurgie erwünscht ist. In extremen Fällen kann man das Überzugsmetall in hochglänzender Form abscheiden.

Die Frage nach dem Mechanismus der Kolloidwirkung ist noch nicht endgültig geklärt und schon deshalb noch offen, weil auch der eigentliche Vorgang der kathodischen Metallabscheidung in seinen Teilvorgängen theoretisch noch umstritten ist[3]). Man kann sich entweder vorstellen, daß die Kationen in der der Kathode unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschicht durch Zufuhr von Elektronen aus der Kathode gebunden werden und kann nun den Übergang der Ionen in das Kristallgitter als eine Art Kristallisationsprozeß ansehen. Bei diesem würde der Bildung der ersten Keime das Weiterwachstum dieser Keime folgen. Durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Teilvorgänge wird dann offenbar die Struktur des endgültigen Niederschlags maßgebend bestimmt. Man kann aber auch annehmen, daß die Kationen als solche in die Helmholtz'sche Doppelschicht an der Kathode eingelagert werden und nun kapazitativ die aufgewandte Elektrizitätsmenge binden. Es entsteht auf diese Weise eine Art Adsorptionsschicht von hydratisierten Ionen, und wenn nun die kathodische Polarisation weiter gesteigert wird, so werden in einem Akt die Ionen dehydratisiert und in das Gitter der Kathode aufgenommen[4]). Unsere Kenntnisse über den Bau der Doppelschicht, insbesondere auf der Flüssigkeitsseite, sind leider noch recht lückenhaft, weil die Untersuchung dieses Gebiets durch die Überlagerung sehr vieler Faktoren und unzureichende Durchbildung der Meßtechnik sehr erschwert wird.

Die weit zurückliegenden Beobachtungen v. Hübl's[5]), daß der Zusatz von kleinen Mengen von Gelatine zu elektrolytischen Kupferbädern dem kathodisch abgeschiedenen Kupfer eine sehr feinkörnige Struktur verleiht — allerdings gleichzeitig die Sprödigkeit erhöht —, wurden später insbesondere von Foerster[6]), E. Müller und Bahntje[7]), Sieverts und Wippelmann[8]),

[1]) Fr. Müller, Angew. Chem. **54**, 97 (1941).

[2]) Ältere Literatur siehe F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (Leipzig 1922), 393.

[3]) Siehe Fr. Müller, Fußnote 1; ferner: Z. Elektrochem. **43**, 812 (1937).

[4]) Literatur über diese beiden Anschauungen siehe Fußnote 3, dortige Fußnote 1 und 11.

[5]) v. Hübl, Mitt. kais. u. königl. militärgeograph. Inst. **6**, 51 (1886).

[6]) F. Foerster, Z. Elektrochem. **5**, 512 (1899).

[7]) E. Müller und P. Bahntje, Z. Elektrochem. **12**, 318 (1906).

[8]) A. Sieverts und W. Wippelmann, Z. anorg. allg. Chem. **91**, 1; **93**, 322 (1915).

Grube und Reuss[9]), Marie und Buffat[10]), Haring[11]), Trillat[12]), Kern und Rowen[13]) und anderen zum Anlaß weiterer Untersuchungen genommen und finden heute in großen Kupferraffinationsanlagen eine wichtige Anwendung. Ähnliches gilt z. B. für die Elektrometallurgie des Bleis [siehe Betts[14]), Senn[15]), Siemens und Halske[16]), Kern[17]), Tucker und Thomssen[18]), Mathers[19]), Freundlich und Fischer[20]), Mathers und Overmann[21]), Marc[22])], des Zinks [Watts und Shape[23])], des Zinns [Halla[24])] und anderer Metalle.

Zur Deutung der Kolloidwirkung wird vor allem die Adsorption als Primärakt herangezogen. Wenn im Kathodenfilm kolloide Fremdstoffe vorhanden sind oder aus dem übrigen Elektrolyten zuwandern (wobei sich evtl. ihr Ladungssinn, z. B. durch starke p_H-Änderungen, umkehren kann) oder in ihm neu gebildet werden (siehe unten), so können sie an den sich abscheidenden Metallkristallen adsorbiert werden und nun dort das Wachstum und die Orientierung der Kristallite behindern[25]). Die unterschiedliche spezifische Adsorption der Kolloide ruft dabei entsprechende Unterschiede in der Zusatzwirkung hervor. Die kolloiden Zusatzstoffe können lokale oder vollständige Diaphragmen bilden und nicht nur durch ihre stoffliche Natur, sondern vor allem auch durch ihre Struktur und Ausdehnung die Abscheidungsform der Metalle in mannigfacher Weise beeinflussen. Sie können natürlich auch in den Kathodenniederschlag fest mit eingebaut werden und dort unter Umständen, vor allem wenn sie in zu großen Mengen abgeschieden werden, dessen Qualität erheblich verschlechtern, insbesondere die Sprödigkeit stark heraufsetzen, wie es z. B. beim Gelatine-Kupfer häufig der Fall ist. Aus diesen Gründen muß der Kolloidzusatz stets sorgfältig in einem relativ engen optimalen Bereich laufend dosiert werden. Marc[26]) hat darauf hingewiesen, daß vor allem bei höheren Stromdichten die günstige kornverkleinernde Wirkung der Kolloide bei größeren Kolloidkonzentrationen durch eine damit parallel gehende Sprödigkeitserhöhung kompensiert wird und deshalb zuweilen ein schwach adsorbierbarer Stoff vorteilhafter als ein stark adsorbierbarer zu verwenden ist. Die Natur des zur Metallabscheidung benutzten Elektrolyten spielt dabei insofern eine Rolle, als man bei solchen Lösungen, aus denen das Metall an sich gröber kristallin abgeschieden werden würde, so viel kolloide Stoffe bzw. so stark adsorbierbare zusetzen müßte, daß dadurch zwar eine Kornverfeinerung, aber auch gleichzeitig eine erhebliche Steigerung der inneren Spannungen im Niederschlag und damit auch der Sprödigkeit verbunden sein würde. Übrigens führt der Miteinbau von organischen Kolloiden in den Kathodenniederschlag oft auch noch zu der unangenehmen Begleiterscheinung, daß bei einer evtl. notwendigen späteren Erhitzung die Metalls entweichende gasförmige Zersetzungsprodukte der eingeschlossenen Kolloidsubstanzen Schädigungen und Störungen verursachen können.

Nicht zu vergessen ist der bisher zu wenig erörterte Einfluß, den kolloide Stoffe auf die Viskosität des Kathodenfilms ausüben, wodurch eine Erschwerung von Diffusion und Konvektion, diese wiederum als Ursache einer kathodischen Polarisationserhöhung, hervorgerufen werden kann.

Hatte man früher hauptsächlich die Wirkung von organischen, häufig sehr hochmolekularen

[9]) G. Grube und V. Reuss, Z. Elektrochem. **27**, 45, 53 (1921).

[10]) Marie und Buffat, J. chim. phys. **24**, 470 (1927).

[11]) E. Haring, Trans. Amer. El. Soc. **49**, 428 (1926).

[12]) J. Trillat, Rev. Mét. **25**, 286 (1928).

[13]) F. Kern und W. Rowen, Trans. Amer. El. Soc. **59**, 379 (1929).

[14]) G. Betts, Elektrochem. Ind. **1**, 407; USAP. 713278 (1902).

[15]) H. Senn, Z. Elektrochem. **11**, 233 (1905).

[16]) Siemens & Halske A.G., DRP. 223668 (1909).

[17]) F. Kern, Trans. Amer. El. Soc. **15**, 441 (1909).

[18]) A. Tucker und G. Thomssen, Trans. Amer. El. Soc. **15**, 477 (1909).

[19]) C. Mathers, Trans. Amer. El. Soc. **17**, 261 (1910).

[20]) H. Freundlich und J. Fischer, Z. Elektrochem. **18**, 889 (1912).

[21]) C. Mathers und R. Overmann, Trans. Amer. El. Soc. **21**, 313 (1912); Chemiker-Ztg. **37**, 341 (1913).

[22]) R. Marc, Z. Elektrochem. **19**, 433 (1913).

[23]) P. Watts und C. Shape, Trans. Amer. El. Soc. **25**, 291 (1914).

[24]) F. Halla, Z. Elektrochem. **30**, 125 (1924).

[25]) Siehe hierzu auch die zum Teil allgemeineren Darlegungen von V. Engelhardt, Trans. Amer. El. Soc. **21**, 332 (1912); J. Sand, 4. Rep. Coll. Chem. **1922**, 346; W. Blum und S. Rawdon, Trans. Amer. El. Soc. **44**, 397 (1923); K. Frölich, Trans. Amer. El. Soc. **46**, 67 (1924); K. Frölich und L. Clark, Z. Elektrochem. **31**, 649 (1925); W. Blum, Coll. Sympos. Monogr. **5**, 301 (1927); S. Wernick, Trans. Faraday Soc. **24**, 361 (1928); B. Hunt, J. physic. Chem. **36**, 1006, 2259 (1932); R. Taft, Trans. Amer. El. Soc. **63**, 77 (1933); A. Jacquet, C. R. Acad. Sci. **196**, 921 (1933); Fr. Müller, Z. Elektrochem. **43**, 812 (1937); M. Schlötter in Kröhnke-Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe III (Leipzig 1940), 411.

[26]) Siehe Fußnote 22.

Kolloiden, auf die elektrolytische Metallabscheidung studiert (von der Erörterung der Anwendung nichtkolloider kapillaraktiver Stoffe wollen wir hier absehen), so wurde man bald auf die wichtige Rolle aufmerksam, welche anorganische Kolloide, insbesondere die Metallhydroxyde, für die Struktur des Kathodenniederschlages spielen. Wesentliche Untersuchungen liegen hier u. a. von Kohlschütter und Mitarbeitern im Rahmen seiner bemerkenswerten topochemischen Arbeiten über die Abscheidungsformen elektrolytisch gefällter Metalle[27]) und die „elektrolytischen Kristallisationsvorgänge“[28]) vor. Im Kathodenfilm findet bei Metallen, die unter gleichzeitiger Entladung von Wasserstoffionen abgeschieden werden, wie z. B. Eisen, Chrom, Nickel, Zink u. a., eine evtl. beträchtlicher Anstieg des p_H-Wertes statt, der selbst dann, wenn die Hauptmenge des Bades noch stark sauer ist, zur Ausfällung von Hydroxyden oder basischen Metallverbindungen führen kann[29]). Dadurch kann, falls diese Abscheidung kolloid erfolgt, durch Unterschiede in der spezifischen Adsorption die Orientierung der anwachsenden Kristalle und damit die Struktur des Kathodenniederschlags erheblich beeinflußt werden. Außerdem können oxydische oder basische Einschlüsse in den Niederschlag übergehen und dort schon in kaum nachweisbaren Mengen durch Strukturänderungen verschiedene Eigenschaften des abgeschiedenen Metalls, wie z. B. seine Härte, wesentlich verändern. Die weitere Untersuchung dieser für die praktische Anwendung sehr wichtigen Verhältnisse in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren — vor allem auch von der Stabilisierung der Kolloide durch anwesende andere Kationen des Kathodenfilms oder durch absichtlich zugefügte Stabilisatoren — erscheint recht lohnend; bisher liegen darüber vor allem für die Nickelabscheidung interessante Arbeiten von Macnaughton und Mitarbeitern[30]) vor. Auch „artfremde“ Zusätze anorganischer Kolloide und auch kolloide Metalle selbst[31]) beeinflussen die Metallabscheidung, wobei auch hier kolloide Hydroxyde im Kathodenfilm erst entstehen. Für die glänzende Abscheidung von Metallen dürfte die weitere Untersuchung dieser Erscheinungen von großer Bedeutung sein. Die Struktur des ausgeflockten Hydroxydes ist dabei u. a. auch für die Haftmöglichkeit der gleichzeitig entwickelten Wasserstoffbläschen von Bedeutung.

Überhaupt ist der Einfluß der Kolloide auf die gleichzeitige Wasserstoffabscheidung, insbesondere auf deren Überspannung bisher kaum systematisch untersucht. Ebenso wichtig erscheint die theoretische und experimentelle Erörterung einer Beeinflussung der Metallüberspannung durch die von selbst entstehenden oder zugesetzten kolloiden Fremdstoffe des Kathodenfilms, wobei es sich auch um katalytische Einflüsse bei der Erniedrigung des „Energiebergs“ handeln könnte. Eine Veränderung der Aktivierungsenergie[32]) (deren Größe u. a. auch mit der Dehydratation der Ionen vor ihrem Einbau in das Gitter und in gewissen Fällen auch mit einer Blockierung der „aktiven Zentren“, z. T. durch mitabgeschiedenen Wasserstoff zusammenhängt) müßte sich in einem entsprechenden Potentialunterschied abzeichnen, wie überhaupt die Verfeinerung von Stromdichte/Potentialmessungen zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Kathodenpolarisation vielleicht neue Untersuchungsmöglichkeiten liefern wird[33]).

Nach der Ansicht von Jolibois[34]) führt die Abscheidung der Metalle in vielen Fällen über das entsprechende Metalloxyd, das sekundär durch den naszierenden Wasserstoff reduziert wird. Die Struktur des intermediär abgeschiedenen Hydroxyds und der katalytische Einfluß des bereits abgeschiedenen Metalls auf diese Reduktion würden dann besonders wichtig sein. In diesem Zusammenhang gewinnen die früheren Untersuchungen Kohlschütters[35]) über die ultramikroskopische Verfolgung der Kathodenvorgänge neues Interesse. Diese ergaben zwar damals keine „kolloiden Vorstufen“ der Metallabscheidung, brachten aber interessante Hinweise auf die Rolle einer höchstdispersen Verteilung des Kathodenwasserstoffes, die für die

[27]) V. Kohlschütter und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **19**, 161, 169, 172, 181 (1913); **24**, 300 (1918); Trans. Amer. El. Soc. **45**, 229 (1924).

[28]) V. Kohlschütter und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **30**, 72 (1924); **33**, 272, 277, 291 (1927); **38**, 213 (1932); Trans. Faraday Soc. **31**, 1185 (1935).

[29]) Siehe dazu Fr. Müller, E. Heuer und O. Witnes, Z. Elektrochem. **47**, 139 (1941), dort weitere Literatur.

[30]) Siehe Fußnote 29, dortige Fußnoten 9, 10, 11, ferner J. Billiter, Prinzipien der Galvanotechnik (Wien 1934), 193.

[31]) Siehe z. B. S. Puri und S. Bhatia, J. Indian chem. Soc. **16**, 71 (1939); S. Puri und C. Juncjia, J. Indian chem. Soc. **17**, 581, 699 (1940).

[32]) Siehe hierzu auch Gurney, Ions in Solution (Cambridge 1936).

[33]) Siehe Marie, C. R. Acad. Sci. **147**, 1400 (1908); Fr. Müller und R. Held, Korrosion u. Metallschutz **16**, 293 (1940).

[34]) P. Jolibois, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 73 (1938); Bull. Soc. chim. france (5) **5**, 1429 (1939); Helv. chim. acta **23**, 405 (1940); C. R. Acad. Sci. **212**, 858, 981 (1941).

[35]) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **30**, 164 (1924); **33**, 308 (1927).

Struktur der abgeschiedenen Metalle von wesentlichem Einfluß sein kann[36]). Wir beabsichtigen, gelegentlich neue Versuche in dieser Richtung im Hinblick auf die seitdem besonders durch die Erhöhung der anwendbaren Lichtintensitäten verbesserte ultramikroskopische Meßmethodik durchzuführen.

Mit dieser — durchaus unvollständigen — Skizzierung der vielen Probleme, welche mit dem Einfluß kolloider Fremdstoffe auf die kathodische Metallabscheidung verknüpft sind [wichtig ist z. B. noch die Veränderung der Oberflächenspannung im Hinblick auf die Benetzungsfähigkeit[37]), ebenso die Rolle der Kolloide bei der Anionenentladung[38])], soll die vorliegende Betrachtung abgeschlossen werden. Eine systematische Durchforschung dieses Gebiets dürfte sowohl für die Grundlagenforschung zur Aufklärung des Mechanismus der Kathodenvorgänge, wie auch für ihre praktische Anwendung in Galvanotechnik und Elektrometallurgie, aber z. B. auch für die Korrosionsforschung, bei der ja in den Lokalelementen die kathodischen Vorgänge für den Korrosionsablauf ebenfalls eine wichtige Rolle spielen, reiche Früchte tragen.

[36]) Siehe auch K. Frölich und L. Clark, Z. Elektrochem. **31**, 654 (1925).
[37]) S. Hartshorn, Met. Finish **38**, 476 (1940).
[38]) R. Marc, Z. Elektrochem. **19**, 439, 441 (1913); N. Isgarischew und S. Berkmann, Z. Elektrochem. **28**, 47 (1922).

Zusammenfassung.

Es wird ein zusammenfassender Überblick über die Probleme gegeben, die mit der Wirkung kolloider Fremdstoffe auf die elektrolytische Metallabscheidung verbunden sind. Die weitere Aufklärung des Mechanismus dieser Einwirkung ist von großer Bedeutung sowohl für die Grundlagenforschung wie auch für deren praktische Anwendung in Galvanotechnik, Elektrometallurgie und Korrosionsforschung.

Für die Deutung der bisher beobachteten Erscheinungen werden verschiedene Möglichkeiten erörtert und auf die besondere Rolle der anorganischen Kolloide hingewiesen, die diese entweder bei absichtlichem Zusatz oder ihrer Bildung im Kathodenfilm während der Metallabscheidung spielen. Die weitere theoretische und experimentelle Bearbeitung dieses Gebietes erscheint äußerst wichtig.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Die Veränderungen der Eigenschaften von Zinkoxyd und Chrom(III)-oxyd im Verlaufe ihrer gegenseitigen Vereinigung.

Von Gustav F. Hüttig und Hellmut Theimer.

(Eingegangen am 6. Juni 1942)

Wir haben kürzlich[1]) über die Veränderungen berichtet, welche die Lösbarkeiten von Zinkoxyd und Chrom(III)-oxyd im Verlaufe ihrer gegenseitigen Vereinigung zu dem Zinkchromit $ZnCr_2O_4$ erleiden. Verschiedene Anteile eines Gemisches 1 ZnO:1 Cr_2O_3 wurden in einem reinen Stickstoffstrom während gleicher Zeiten auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und nach dem Wiedererkalten wurde die Lösbarkeit des Zinkoxyds bei 40° in einer 10 n Salzsäure und die des Chrom(III)-oxyds in einer kochenden Salzsäure von kritischer Konzentration (20,2 Proz. HCl) bestimmt. Die Veränderungen der Lösbarkeiten (Ordinate) von der Vorerhitzungstemperatur (= t_1, Abszisse) sind in dem oberen Teil der Fig. 1 dargestellt; es bezieht sich die voll ausgezogene Kurve auf die Lösbarkeit des Chrom(III)-oxyds, die gestrichelte Kurve auf diejenige des Zinkoxyds. An dem Fuße der Fig. 1 ist das Temperaturintervall von $t_1 = 680$ bis 900° durch Schraffierung hervorgehoben. Es ist dies dasjenige Gebiet der Vorerhitzung, in welchem die Röntgenogramme gleichzeitig die Interferenzlinien des ZnO, Cr_2O_3 und $ZnCr_2O_4$ zeigen; unterhalb dieses Gebietes werden nur die Linien des ZnO und Cr_2O_3, oberhalb desselben nur diejenigen des $ZnCr_2O_4$ beobachtet.

Im Verlaufe der Vereinigung des Zinkoxyds und Chrom(III)-oxyds zu Zinkchromit wird eine Reihe von „Zwischenzuständen" durchschritten, von denen das Wort geprägt worden ist, „daß sie nicht mehr das Ausgangsgemisch und noch nicht die fertige chemische Verbindung sind". Auch in dem Verlauf der Lösbarkeitskurven kommt die Mannigfaltigkeit des Geschehens zum Ausdruck. Dadurch, daß man das Ausgangsgemisch auf verschieden hohen Temperaturen hält und dann abkühlt, werden die Zwischenzustände, bis zu wel-

[1]) G. F. Hüttig und H. Theimer, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 51 (1941).

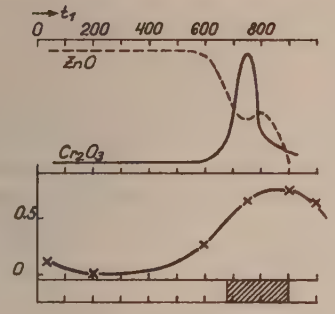


Fig. 1

chen die Reaktion fortgeschritten ist, „eingefroren", und man erhält als Bild des Reaktionsablaufes eine Reihe dauerhafter und namentlich vom Standpunkt ihrer katalytischen Wirksamkeit aus interessanter Präparate.

Durch einen Zufall war es nun möglich, die selektive chemische Verschiedenheit innerhalb einer solchen Präparatenreihe auch bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Luft festzustellen. Nach Beendigung unserer seinerzeitigen Versuche haben wir die uns verbliebenen Präparate in gleicher Weise in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Nach achtzehnmonatigem Lagern beobachteten wir, namentlich bei den auf etwa 800° vorerhitzten Präparaten, eine Verfärbung, die bei den einzelnen Präparaten individuell verschieden war. Die Vermutung, daß die Erscheinung auf eine unter Teilnahme des Luftsauerstoffes zustande gekommene Chromatbildung zurückzuführen ist, hat sich bestätigt. Während vor dem Lagern diese Präparate (mit Ausnahme des bei $t_1 = 1000°$ hergestellten) keinen nachweislichen Chromatgehalt hatten, zeigten jetzt namentlich die oberhalb 600° erhitzten Präparate hiervon verhältnismäßig größere Mengen. In dem unteren Teil der Fig. 1 ist die Anzahl Millimole CrO_3 (Ordinate), welche auf 1 Mol Cr_2O_3 in dem Gemisch vorgefunden wurde, in der Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur ($= t_1$, Abszisse) eingetragen. Bei dem auf $t_1 = 1000°$ vorerhitzten Präparat ist ein kleiner Chromatgehalt, den dieses Präparat bereits bei seiner Herstellung bildete, in Abzug gebracht.

Der Fig. 1 entnimmt man, daß die Neigung zu einer Aufoxydation symbat geht mit der Aktivierung des Cr_2O_3, so wie sie durch eine gesteigerte Lösbarkeit desselben zum Ausdruck kommt. Während aber diese letztere Aktivierung in nennenswertem Ausmaße an das Vorerhitzungsgebiet von etwa 650° bis 850° gebunden ist, setzt die nachweisbare Oxydationsfähigkeit schon unterhalb 600° ein und erstreckt sich bis oberhalb 1000°.

Während also die Oxydationsfähigkeit des wenig oder gar nicht vorerhitzten und ebenso des über 1000° vorerhitzten Gemisches gering ist, steigt sie in einem mittleren Vorerhitzungsgebiet auf maximale Werte. Dies entspricht unseren Vorstellungen über die Auflockerung, welche die festen Stoffe im Verlaufe ihrer Vereinigung erfahren.

Zusammenfassung.

Verschieden hoch vorerhitzte Gemenge von 1 ZnO : 1 Cr_2O_3 zeigen für solche Vorerhitzungstemperaturen eine erhöhte Neigung zur Chromatbildung, für welche auch eine erhöhte Lösbarkeit des Cr_2O_3 festgestellt wurde.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der technischen Hochschule Aachen und dem Vierjahresplaninstitut für physikalische Chemie hochmolekularer Stoffe (Direktor: Prof. Dr. E. Jenckel).

Die Einfriertemperatur hochmolekularer Gläser und ihr chemischer Aufbau.

Von Ernst Jenckel.

(Eingegangen am 20. Mai 1942)

1. Der Glaszustand und die Einfriertemperatur[1]).

Kühlt man ein Glas aus dem zähflüssigen Zustand mit gleichmäßiger Geschwindigkeit ab, so beobachtet man zunächst eine verhältnismäßig kräftige Abnahme des Volumens, während unterhalb eines gewissen schmalen Temperaturbereiches das Volumen viel weniger abnimmt. Oberhalb dieses Temperaturbereiches ist also der thermische Ausdehnungskoeffizient groß, unterhalb viel kleiner. Diese Beobachtung läßt sich an sämtlichen nicht kristallinen Stoffen machen, seien sie chemisch auch noch so verschieden, u. a. an Silikatgläsern, an organischen Harzen und auch an hochmolekularen Stoffen. Man be-

[1]) Zusammenfassende Darstellung bei E. Jenkel, Z. Elektrochem. **45**, 202 (1939); Angew. Chem. **54**, 475 (1941).

zeichnet die so ermittelte Temperatur als Transformationspunkt oder besser als Einfrierbereich. Es ließ sich nämlich zeigen, daß die Volumenabnahme oder -zunahme, die einer Erniedrigung bzw. einer Erhöhung der Temperatur folgt, in zwei Schritten vor sich geht. Der erste Schritt erfolgt bei allen Temperaturen sehr schnell (momentane Volumenänderung), der zweite erfolgt nur oberhalb der Einfriertemperatur sehr schnell, unterhalb dagegen so langsam (Volumennachwirkung), daß er bei der Messung nicht abgewartet werden kann und daher eine zu kleine thermische Ausdehnung vortäuscht. Man darf wohl annehmen, daß die momentane Volumenänderung einer Annäherung bzw. Entfernung der Moleküle zu einer geometrisch ähnlichen Lage entspricht, die Nachwirkung dagegen einer Verschiebung oder Verdrehung gegeneinander zu einer „bequemeren" Lage. Der Grund für diese Verdrehung ist nach Simon[2]) das Streben der Schmelze nach größerer Ordnung bei der Abkühlung und größerer Unordnung bei der Erhitzung. Diese Erklärung läßt besonders gut verstehen, daß die Volumennachwirkung bei der Abkühlung mit Volumenabnahme verbunden ist und daß das Umgekehrte bei Erhitzung gilt[3]).

Mindestens äußerlich sehr ähnlich wie gegen eine Temperaturänderung verhalten sich die Gläser gegenüber einer angelegten Spannung. Man beobachtet stets eine momentane elastische Verformung, der (außer der viskosen Verformung) eine elastische Nachwirkung folgt, die zu ihrer Ausbildung Zeit benötigt. (Das Ausmaß der elastischen Verformbarkeit hängt dagegen stark vom chemischen Aufbau ab.)

Die Erfahrung zeigt weiter, daß die Einfriertemperatur, d. h. die Temperatur, bei der die Dauer der Volumennachwirkung merklich wird, von der Temperatur, bei der die Dauer der elastischen Nachwirkung merklich wird, meistens, wie es scheint, nicht allzu verschieden ist. W. Kuhn[4]) hat — größenordnungsmäßig richtig — die Dauer der Volumennachwirkung aus den elastischen Daten berechnen können. An einem etwas größeren Beobachtungsmaterial läßt sich nachweisen, daß die Viskosität eines Glases bei der Einfriertemperatur einen ganz bestimmten Wert, etwa 10^{13} absolute Einheiten erreicht, wiederum bei den verschiedensten Stoffen. (Eine an Polystyrol als Beispiel eines hochmolekularen Stoffes beobachtete Abweichung ist immerhin verhältnismäßig geringfügig.)

Hier sei noch ausdrücklich auf die weiteren Arbeiten von W. Kuhn[5]) hingewiesen, der das Nebeneinander verschiedener Bindungsmechanismen, entsprechend verschiedenen Relaxationszeiten, annimmt. An glasigem Selen[6]) und an Silikatgläsern[7]) konnten zwei Relaxationszeiten bestimmt werden. Die Existenz von mindestens drei Relaxationszeiten im Polystyrol ließ sich an dem Wiederausdehnen unmittelbar nachweisen, das die Schrumpfung eines ausgewalzten, dann durch Erwärmen zum Rückfedern gebrachten Plättchens zeitweise unterbricht[8]).

Man weiß also einiges über das Verhalten ein und desselben Glases bei verschiedenen Temperaturen, man kennt auch die von der chemischen Natur unabhängigen, gemeinsamen Züge aller Gläser, aber über eine der wichtigsten Fragen, nämlich die nach dem Einfluß des chemischen Aufbaues auf die Temperatur des Einfrierbereiches, weiß man nur recht wenig. Im folgenden wird versucht, hierzu hinsichtlich der hochmolekularen Gläser einen Beitrag zu liefern.

An dieser Stelle sei auf Tabelle I hingewiesen, die eine Zusammenstellung der bisher mitgeteilten Einfriertemperaturen hochmolekularer Gläser bringt, sämtlich aus den Volumenkurven ermittelt. Die Tabelle wurde durch einige bisher unveröffentlichte Messungen ergänzt, die Fräulein E. Schäfer ausgeführt hat. Diese Werte sind nur Richtwerte, da sich die Einfriertemperatur mit der Kettenlänge und besonders mit dem Gehalt an kurzen Ketten ändert.

2. Hemmung der Drehbewegung durch die Nachbarmoleküle.

Wir betrachten die Widerstände, die sich einer Verschiebung oder Verdrehung der Moleküle gegeneinander entgegenstellen. Eine solche Betrachtung läuft eigentlich auf eine Herleitung der Viskosität aus molekularen Daten hinaus. Dieses Verfahren ist berechtigt, da die Einfriertemperatur, wie oben erwähnt, stets mit einer ganz bestimmten Viskosität verknüpft ist, und man die Volumennachwirkung als ein Fließen in sehr kleinen Bereichen auffassen kann. Da wir die molekularen Kräfte in ihrer Gesamtheit gegenwärtig

[2]) F. Simon, Erg. exper. Naturwiss. **9**, 244 (1930).

[3]) Eine etwas andere Erklärung bei A. Smekal, Erg. exper. Naturwiss. **15**, 174 (1936).

[4]) W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289 (1939).

[5]) W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 1 (1939).

[6]) W. Holzmüller und E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **186**, 389 (1940).

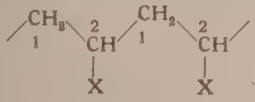
[7]) M. Rötger, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 108 (1940).

[8]) E. Jenckel und F. Nagel, Kolloid-Z. **97**, 37 (1941).

Tabelle I. Einfriertemperaturen hochmolekularer Gläser.

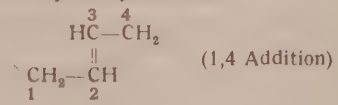
Stoff	Grundmolekül	Einfriertemp. in °C	
Polydivinylbenzol [9]	$CH_2=CH[C_6H_4]CH=CH_2$	106	
Polyvinylbenzol (Polystyrol) [10]	$CH_2=CH[C_6H_5]$	100	Druckpolymerisat
desgleichen [11]		83	bei 180° pol. nicht umgefällt
desgleichen [12]		53,5	umgefällt; Mol.-Gew. = 6100
		92,5	33 000
		103,0	58 700
		95,3	63 00
		102,0	190 000
		108,5	255 000
		105,8	484 000
Polyvinylkarbonsäure (Polyakrylsäure) [13]	$CH_2=CH[COOH]$	80—95	
Polyvinylalkohol [14]	$CH_2=CH[OH]$	85	techn.
Polyvinylkarbazol [14]	$CH_2=CH[N(C_6H_4)_2]$	84	techn.
Polyvinylchlorid [15]	$CH_2=CH]Cl]$	77	Igelit PCU.
desgleichen [16]		71,5	techn.
Polyvinylpyrrolidon [14]	$CH_2=CH[N(C_4H_6)O]$	54	techn.
Polyvinylazetat [14]	$CH_2=CH[OOCH_3]$	28	techn.
Polyvinylkarbonsäuremethylester (Akrylsäuremethylester) [11]	$CH_2=CH[COOCH_3]$	3	bei 180° pol.
Polyvinyläthyläther [14]	$CH_2=CH[OC_2H_5]$	unter —10	techn.
Polyvinylisobutyläther [14]	$CH_2=CH[OC_4H_9]$	unter —10	techn.
Polyisobutylen [9]	$CH_2=C[CH_3]_2$	—65	techn.
Polyisopren (Kautschuk) [9]	$CH_2=C\left[\begin{smallmatrix}CH_3\\CH=CH_2\end{smallmatrix}\right]$	—65	
Polyinden [10]	C_9H_8	85	Druckpolymerisat
Glyptal [9]	Glyzerin + Phtalsäure	83—87	techn. hochmolekular
verschiedene Zellulosederivate [16]		40—62	
Novolak [9]	Phenol + Formaldehyd	21	techn.

noch nicht vollständig übersehen, beschränken wir uns darauf, einzelne chemische Einflüsse herauszuschälen. Wir vergleichen daher einander chemisch nahestehende Gläser, nämlich die hochmolekularen glasigen Polyvinylderivate von der Formel



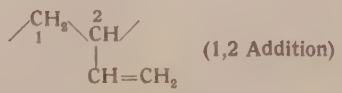
die sich nur im Substituenten X unterscheiden.

Auch die Polydivinylderivate



(1,4 Addition)

oder



(1,2 Addition)

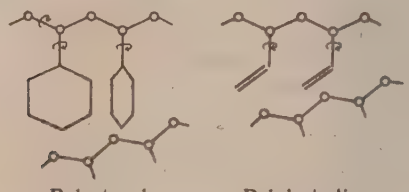
sind in diesem Zusammenhang zu besprechen.

Die Zickzackform dieser Schreibweise deutet die räumlich tetraedrische Anordnung der C-Valenzen an. Die Ketten können sich verbiegen, aber, worauf ausdrücklich hingewiesen sei, nicht derart, daß sich die Tetraederwinkel verbiegen, sondern durch Drehung um die C—C-Bindung als Achse. Solche Verbiegungen werden auftreten beim Gleiten und gegenseitigen Ausweichen, also beim viskosen Fließen. Die folgende Betrachtung läuft darauf hinaus, die Verbiegbarkeit aus der molekularen Gestalt abzuschätzen.

Über den Einfluß des Substituenten X in der Seitenkette wurde an anderer Stelle[17] bereits folgendes festgestellt:

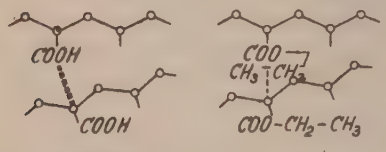
[9]) K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 316 (1940).
[10]) G. Tammann und A. Pape, Z. anorg. allg. Chem. **200**, 118 (1931).
[11]) E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 24 (1941).
[12]) E. Jenckel und K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 361 (1938).
[13]) E. Jenckel und E. Bräucker, Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 465 (1940).
[14]) E. Schäfer, unveröffentlicht.
[15]) W. Buchmann, Fortschr. a. d. Geb. d. Ing.-Wesens **12**, 174 (1941).
[16]) K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 197 (1941).
[17]) E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941).

1. Große starre Ringe ergeben Stoffe mit hohen Einfriertemperaturen. In Fig. 1 ist die Struktur des Polystyrols aufgezeichnet, das einen Benzolring als Seitenkette enthält. Weitere Beispiele sind Polyvinylkarbazol (84°) und Polyvinylpyrrolidon (54°). Eine Drehung der Kohlenstoffatome in der Hauptkette ist nämlich nur möglich, wenn der ganze starre Ring mit seinem großen Radius aus der Papierebene herausklappt, ein Vorgang, der wegen der Reibung an den Nachbarketten nur schwer und daher erst bei erhöhter Temperatur möglich ist. Dagegen sinkt die Einfriertemperatur sehr stark, wenn die Seitenkette aus einer kurzen aliphatischen Gruppe besteht, wie im Polybutadien (Fig. 1). Von diesem Standpunkt betrachtet gilt das Gleiche für Polyisobutylen und für Polyisopren mit Einfriertemperaturen von — 65°. Eine kurze aliphatische Kette kann leichter aus der Papierebene herausklappen, zumal sie sich dabei zur Seite drehen kann. Jedoch wird gerade über diese Stoffe weiter unten noch zu sprechen sein.



Polystyrol Polybutadien

Fig. 1. Schematische Darstellung des Gleitens zweier Ketten.



Akrylsäure Akrylester

Fig. 2. Zur Abschirmung der Dipolbindung.

2. Wenn die linearen hochmolekularen Ketten durch Hauptvalenzen zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft sind, wie im Polydivinylbenzol oder in gehärteten Phenoplasten oder in vulkanisierten Kautschuken[9]), so wird die Drehbarkeit in den Ketten stark behindert; die Einfriertemperatur steigt daher. Dasselbe gilt, wenn die Verbindung zwischen den Hauptketten durch Dipolbindung bewirkt ist, wie in der Polyakrylsäure (80—95°) (Fig. 2), im Polyvinylalkohol (85°) und im Polyvinylchlorid (72°). Schirmt man aber die polaren Gruppen etwa durch CH_2-Gruppen ab, so daß sie sich nicht mehr so nahe kommen können, so sinkt auch die Festigkeit der Dipolbindung und die Einfriertemperatur der Säure sinkt auf etwa 0° im Polyakrylsäuremethylester. (Bei den höheren Polyakrylsäureestern steigt sie wieder wegen der zunehmenden Länge der Seitenkette.) Entsprechend nimmt die Einfriertemperatur des Alkohols auf 28° im Polyvinylazetat und auf unter — 10° im Polyvinyläthyl- und -butyläther ab.

In dieser früheren Betrachtung waren also nur die Widerstände berücksichtigt, die gewissermaßen von einer Nachbarkette her die Biegsamkeit der betrachteten Kette behindern. Hemmungen der Verbiegung, die in der betrachteten Kette selbst liegen, waren vernachlässigt. Daher blieb auch das Verhalten der Methakrylsäurederivate im Vergleich mit den entsprechenden Akrylsäurederivaten unverständlich. Die Einfriertemperaturen der ersteren liegen offenbar viel höher als die der letzteren, z. B. die des Methakrylsäuremethylesters wohl nicht weit unter 100°, gegenüber einer Einfriertemperatur des Akrylsäuremethylesters von etwa 0°. Es schien nicht recht verständlich, wie die kurze Methylgruppe einen solchen Einfluß auf die Biegsamkeit in der Hauptkette ausüben könnte. Das mußte um so merkwürdiger erscheinen, als im Polyisopren und in Polyisobutylen gegenüber dem Polybutadien ein solcher Einfluß jedenfalls längst nicht so stark hervortritt. Hier helfen nun Betrachtungen in der Drehbarkeit der Kette selbst weiter.

3. Hemmung der Drehbewegung aus der eigenen Kette.

Eine einzelne Kette, die wir uns aus dem Verband der übrigen Moleküle herausgelöst denken und die daher keinen Einwirkungen durch ihre Nachbarmoleküle mehr unterliegt, kann dennoch in ihrer Fähigkeit, sich zu biegen, eingeschränkt sein.

α) durch Hinderungen nichtsterischer Natur, die sich einer freien Rotation um die C—C-Achse widersetzen.

β) durch sterische Hinderungen.

ad α). Während man früher aus den Erfahrungen der organischen Chemie auf freie Drehbarkeit von zwei C-Atomen gegeneinander, etwa im Äthan, schloß oder doch nur eine sehr geringe Hemmung entsprechend einem Potentialberg Q von nur 300 cal pro 1 Mol C—C-Bindung vermutete, ergaben neuere Messungen der spezifischen Wärme eine viel stärkere Hemmung Q von etwa 3000 cal[18]). Dieser Wert steht in Ein-

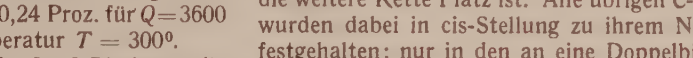
[18]) A. Eucken und K. Schäfer, Naturwiss. **27**, 122 (1939), dort weitere Literatur.

klang sowohl mit der gemessenen spezifischen Wärme als auch mit den Gleichgewichtsdaten der Hydrierung von Äthylen, ausgewertet mit Hilfe des Nernst'schen Wärmesatzes. In den höheren Kohlenwasserstoffen scheint die Hemmung noch anzusteigen; nach Pitzer[19]) auf 3800 cal im n-Butan. Von allen Bindungen eines solchen Kohlenwasserstoffs hat sich dann jeweilig nur auf dem Bruchteil $e^{-\frac{Q}{RT}}$ eine Energie angesammelt, die zur Drehung ausreicht; der Bruchteil beträgt 0,68 Proz. für $Q = 3000$ cal und 0,24 Proz. für $Q = 3600$ cal bei der absoluten Temperatur $T = 300^0$.

Anders verhält sich die C—C-Bindung, die einer Doppelbindung benachbart ist. Im Propylen etwa wird die Methylgruppe fast frei drehbar, zur Überwindung der Hemmung genügen bereits 800 cal. Der Bruchteil $e^{-\frac{Q}{RT}}$ macht jetzt 26,4 Proz. aus; rund $^1/_4$ aller C—C-Bindungen rotieren gleichzeitig frei.

Den eigentlichen Grund für die verhältnismäßig schwierige Drehbarkeit um die gewöhnliche C—C-Bindung und die leichte Drehbarkeit um die an eine Doppelbindung angrenzende Bindung sehen Eucken und Schäfer in Anziehungskräften, die über die Nachbaratome hinweg auch auf entferntere Atome einwirken. Sie nehmen deshalb, ebenso wie Kistiakowsky[20]), cis-Stellung der H-Atome an, d. h. im Äthan stehen die H-Atome der einen Methylgruppe denen der anderen gegenüber. Dieser Befund wird auch durch die optisch ermittelte Symmetrie des Moleküls gestützt[21]). Bresler und Frenkel[22]) nehmen trans-Stellung an, d. h. die H-Atome stehen auf Lücke.

ad β). Die sterischen Hinderungen lassen sich am besten am Modell des Moleküls übersehen. Daher wurden aus den Stuart'schen raumgerechten Atommodellen[23]) zwei Grundmoleküle hergestellt und entsprechend den verschiedenen Möglichkeiten bei der Anlagerung des Monomeren an die wachsende Kette entweder das C-Atom 1 des einen mit dem C-Atom 2 des anderen oder zwei 1-Atome oder zwei 2-Atome miteinander vereinigt. Bestimmt wurde dann der Winkel, um den sich im günstigsten Fall eine mittlere C—C-Bindung des Modells verdrehen läßt, ohne durch das Volumen der anderen Atome behindert zu werden; die Valenzen an den beiden freien Enden des Modells waren dabei nach außen (von der betrachteten Bindung hinweg) gerichtet, wo für die weitere Kette Platz ist. Alle übrigen C-Atome wurden dabei in cis-Stellung zu ihrem Nachbar festgehalten; nur in den an eine Doppelbindung



grenzenden Bindungen wurde nicht die cis-Stellung festgehalten, sondern freie Drehbarkeit in die jeweils günstigste Lage angenommen.

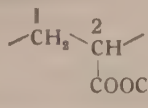
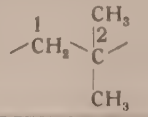
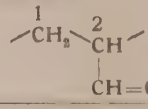
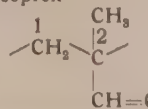
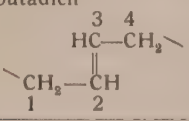
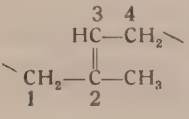
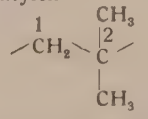
Die so bestimmten Winkel sind in Tabelle II bei den möglichen Polymerisationsanordnungen für die verschiedenen Bindungen und deren Anteil an der Hauptkette angegeben. Sie werden auf etwa $\pm 10^0$ genau sein. Die an eine Doppelbindung grenzenden, also nur schwach gehemmten Bindungen, sind durch ein Sternchen gekennzeichnet. Auf eine photographische oder zeichnerische Wiedergabe des Modells wird verzichtet, da sie die größere oder geringere Drehbarkeit doch nicht erkennen läßt.

Der Unterschied in den Polyakrylsäure- und den Polymethakrylsäurederivaten ist jetzt offenkundig. In der Polymerisationsanordnung 1221, die nach den Abbauversuchen von Marvel[24]) den Akrylderivaten zukommen soll, sind im ersteren Fall sämtliche Bindungen um 250 bis 280° drehbar, im letzteren Fall nur 50 Proz. um etwa 50°. Für die Anordnung 1212 wäre der Unterschied noch krasser (jedoch läßt sich die Methakrylsäure in dieser Anordnung nur zusammenbauen, wenn trans-Stellungen der Kohlenstoffatome vorkommen).

Ein entgegengesetztes Beispiel zum Einfluß einer Methylgruppe, substituiert in der Hauptkette, stellen die Stoffe Polybutadien, Polyisopren (Kautschuk) und Polyisobutylen dar. Die Einfriertemperaturen der beiden letzteren ist zu — 60 bis — 65° gemessen, die des ersteren dürfte nach dem mechanischen Verhalten zu urteilen, nicht allzu entfernt davon liegen. Wir vergleichen zunächst das Polybutadien und das Polyisopren in den beiden Polymerisationsmöglichkeiten und besprechen dann gesondert das Polyisobutylen.

[19]) K. S. Pitzer, J. of chem. phys. **5**, 473 (1937).
[20]) G. B. Kistiakowsky, I. R. Lacher und W. W. Ransom, J. of chem. phys. **6**, 900 (1938).
[21]) I. Karweil und K. Schäfer, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 382 (1938).
[22]) G. Bresler und J. Frenkel, Acta physicochimica **11**, 485 (1939), haben wohl zuerst auf die Bedeutung einer erheblichen Rotationshemmung für die Gestalt der hochmolekularen Kettenmoleküle hingewiesen. Aus der Hypothese, daß die Hemmung durch Abstoßung zwischen den H-Atomen bewirkt sei, schließen sie auf eine ziemlich gestreckte Gestalt der Kette. Wir wollen hierauf nicht weiter eingehen. Mit der Rotationshemmung allein ist die geknäuelte Gestalt auch bei trans-Stellung möglich und statistisch wahrscheinlicher.
[23]) Geliefert von Leybold, Köln.
[24]) C. S. Marvel und Ch. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3244 (1939); C. S. Marvel und I. Ch. Cowan, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3156 (1939).

Tabelle II. Drehwinkel.

	Polymerisations-anordnungen	Bindung	Drehwinkel	Anteil in Proz.
Polyakrylsäureester 	1212	1—2	280	100
	1221	1—2	250	50
		1—1	280	25
		2—2	280	25
Polymethakrylsäureester 	1212 (im Modell unmöglich)	—	—	—
	1221	1—2	0	50
		1—1	45	25
		2—2	50	25
1,2-Polybutadien 	1212	1—2	280	100
	1221	1—2	280	50
		1—1	280	25
		2—2	55	25
1,2-Polyisopren 	1212 (im Modell unmöglich)	—	—	—
	1221	1—2	100	50
		1—1	130	25
		2—2	45	25
1,4-Polybutadien 	12341234 = 12344321	1—2*	250—290*	50*
		1—1	360	25
		2—2	0	25
1,4-Polyisopren 	12341234	1—2*	280—310*	25*
		3—4*	260*	25*
		2—3	0	25
		1—4	360	25
	12344321	1—2*	260—300*	25*
		3—4*	260*	25*
		2—3	0	25
		4—4	360	12,5
		1—1	360	12,5
Polyisobutylen 	1212 (im Modell unmöglich)	1—2	—	—
	1221	1—2	0	50
		1—1	0	25
		2—2	30	25

* bedeutet: sehr geringe Hemmung der Drehbewegung.

Wenn die Polymerisation in 1, 2-Stellung erfolgte, erhalten wir die gleiche Hauptkette wie bisher, jedoch mit einer Vinylgruppe als Seitenkette im Polybutadien und einer zusätzlichen Methylgruppe im Polyisopren. (Auf die Polymerisation des Isoprens in 3, 4-Stellung gehen wir nicht ein.) Das 1, 2-Polybutadien ist in der Anordnung 1212 in jeder Bindung um einen großen Winkel, in der Anordnung 1221 in 75 Proz. aller Bindungen um einen großen Winkel und in 25 Proz. um einen kleinen Winkel drehbar. Das 1, 2-Polyisopren ist in der 1212-Anordnung bei

cis-Stellung der C-Atome nicht zusammenzubauen, in der 1221-Anordnung ist die Drehbarkeit zwar vermindert gegenüber der des Polybutadiens, aber doch nicht allzu sehr. Auf jeden Fall ist der Unterschied hier wesentlich kleiner als zwischen der Akrylsäure und der Methakrylsäure.

Wenn die Polymerisation in 1, 4-Stellung erfolgte, so erhalten wir eine Hauptkette, die noch Doppelbindungen enthält. Das einzelne Grundmolekül kann daher in bezug auf diese Doppelbindung die cis- oder trans-Form haben, was jedoch auf die Drehbarkeit nur wenig Einfluß hat. Beim 1, 4-Polyisopren tritt durch die Polymerisationsanordnung eine weitere Variation auf. Wie Tabelle II zeigt, sind die Drehbarkeiten beim Polybutadien und beim Polyisopren fast gleich und stets groß, abgesehen natürlich von der Doppelbindung selbst. Die im Polyisopren eingebaute Methylgruppe hat also hier keinen hindernden Einfluß. Im übrigen ist hier zu unterscheiden zwischen den schwer drehbaren gewöhnlichen Bindungen und den leicht drehbaren, die einer Doppelbindung benachbart sind[25, 26]).

Eine besondere Betrachtung erfordert das Polyisobutylen. Ein Aufbau der Kette derart, daß sämtliche C-Atome in cis-Stellung zueinander stehen, erweist sich sowohl in 1212 als auch in der 1221-Anordnung als unmöglich[27]). Versucht man das Molekül in der letzteren Anordnung (1221) aufzubauen, wobei die C-Atome Mittellagen zwischen der cis- und der trans-Stellung einnehmen, so beobachtet man bei nur 25 Proz. aller Bindungen die geringe Drehbarkeit von nur 30°. Man sollte also im Gegensatz zur Erfahrung ein Material mit sehr hoher Einfriertemperatur erwarten.

Im Polyisobutylen liegen die Kohlenstoffatome nicht in der Mulde des Potentialberges; daher können sie sich entsprechend leichter über den Potentialberg herüberdrehen, wenn nicht überhaupt die ganze Potentialkurve durch die Abweichung sämtlicher C-Atome von der Ruhelage mehr oder weniger verflacht wird. Diese erleichterte Drehung würde eine Herabsetzung der Einfriertemperatur bedeuten; in welchem Maße, läßt sich nicht abschätzen. Hiermit sei eine mögliche Erklärung für die tiefe Einfriertemperatur des Polyisobutylens angedeutet.

Wenn man schließlich die trans-Stellung als Ruhestellung der Rotation ansieht, so erhält man im wesentlichen die gleichen Resultate. Der Unterschied in den Akrylderivaten ist nicht ganz so kraß, während sich die 1, 2-Polymerisate und die 1, 4-Polymerisate ebenso verhalten wie bei cis-Stellung.

An Polystyrol beträgt der Drehwinkel für alle Bindungen 280°; hier kommt eben die Hemmung der Drehbewegung nicht aus der eigenen Kette, sondern von den Nachbarketten her.

4. Zusammenfassung.

Die Entstehung eines Glases aus einer Schmelze und die allgemeinen Eigenschaften eines Glases werden kurz behandelt und die bisher bekannten, sogenannten Einfriertemperaturen der hochmolekularen Gläser zusammengestellt.

Die Einfriertemperatur hängt eng mit der Viskosität, d. h. der Verschieblichkeit der Moleküle gegeneinander, zusammen. Die letztere ist erschwert, d. h. die Einfriertemperatur steigt, wenn die Hauptkette als Seitenkette große starre Ringe (Beispiel: Polystyrol) enthält, oder wenn sie durch Hauptvalenzen (Polydivinylbenzol) oder durch Dipolbindungen (Polyakrylsäure) vernetzt ist. Die Verschieblichkeit ist erleichtert, die Einfriertemperatur sinkt, wenn die Seitenkette aus einer beweglichen aliphatischen Kette (Polybutadien) besteht, oder wenn die Dipolkräfte durch Abschirmung (Polyakrylester) vermindert werden. Weitere Beispiele werden besprochen.

Außer diesen Kräften, die von einer Kette zur anderen wirken, kommt es noch auf die Beweglichkeit in der einzelnen Kette an. Diese kann man abschätzen, indem man ein raumgerechtes Modell des Moleküls herstellt und die Winkel notiert, um die die C-Atome gegeneinander verdreht werden können. Dabei ist zu beachten, daß nach neueren Forschungen die C-Atome nur ziemlich schwer gegeneinander rotieren können, außer wenn sie einer Doppelbindung benachbart sind. Der Einfluß einer in der Hauptkette substituierten Methylgruppe macht sich auf diese

[25]) Zwischen einem 1,2- und einem 1,4-Polymerisat ist ein Vergleich nicht durchzuführen, da man die Wirkung der leichten Drehbarkeit, benachbart der Doppelbindung gegenüber der nur räumlich behinderten Drehbarkeit nicht abzuschätzen vermag.

[26]) Bekanntlich hat man früher die Elastizität des Kautschuks mit seinen Doppelbindungen in Zusammenhang gebracht. Diese Anschauung ist längst widerlegt. Immerhin wird eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für kautschukartige Elastizität bei Zimmertemperatur, nämlich eine Einfriertemperatur unterhalb von Zimmertemperatur, unter sonst gleichen Umständen leichter in Stoffen mit Doppelbindungen auftreten, weil die benachbarten Bindungen fast frei rotieren können. Ein allerdings nicht genau passendes Beispiel hierzu sind die Polymerisate aus Vinylchlorid und aus 2-Chlor-Butadien (Chloropren).

[27]) Auch in der trans-Stellung ist die 1212-Anordnung unmöglich und nur die 1221-Anordnung durchzuführen.

Winkel bei verschiedenen Stoffen recht verschieden bemerkbar. In der Polymethylakrylsäure ist die Drehbarkeit sehr viel kleiner wie in der Polyakrylsäure, im Polyisopren gegenüber dem Polybutadien ist sie bei 1, 2-Addition nur ein wenig und bei 1, 4-Addition überhaupt nicht vermindert. Das entspricht den beobachteten oder geschätzten Einfriertemperaturen. Das Polyisobutylen paßt nicht in diese Betrachtung, vielleicht weil das Molekül aus sterischen Gründen nicht in der normalen Lage der C-Atome zueinander (cis-Stellung) existieren kann.

Referate.

III. Kolloidforschung.

Schwarz, Robert-Univ. Königsberg, **Die Chemie des Siliziums.** (Z. angew. Chem. 53, 6, 1940.)

In der vorliegenden Arbeit hat der Verfasser vor allem seine eigenen Forschungsergebnisse seiner innerhalb der letzten 25 Jahre veröffentlichten Arbeiten in gedrängter Kürze dargestellt. Hierbei wurden in beschränktem Ausmaß auch Resultate anderer Autoren berücksichtigt. Neben der auszugsweisen Beschreibung verschiedener Arbeiten über Silizium und seiner Verbindungen wird Siliziumdioxyd sowie die daraus abgeleiteten Säuren und Silikate ausführlicher behandelt. Hierbei finden die kolloiden Eigenschaften der Kieselsäuren besondere Beachtung. Zum Schlusse folgt eine übersichtliche Darstellung von Arbeiten über den natürlich vorkommenden Kaolin und der daraus gewonnenen keramischen Erzeugnisse, die alle auf der Ton- oder Kaolinbasis beruhende Silikate sind. D.*)

Vouznazos, A. C.-Techn. Hochschule Athen, **Über eigenartige Magnesiazemente mit Hydroxydgelen.** (Z. angew. Chem. 53, 136, 1940.)

Der Verf. hat vor einigen Jahren festgestellt, daß die weichen und harten Kieselsäuregele mit Magnesia einen hydraulischen Mörtel bilden. Nun hat er untersucht, ob auch andere Hydrogele sich zu Magnesia analog verhalten. Hierbei zeigt sich, daß die Gallerte des $Mg(OH)_2$ mit dem pulverigen gebrannten Magnesit einen an der Luft erhärtenden Mörtel bildet. Diesen neuen Magnesiazement nennt der Verfasser „Magnesiahydratgelzement". Nach einer vom Verf. angewandten Methode erhält man das weiche Magnesiahydrogel durch längere Behandlung des Magnesiumoxyds mit Wasser bei 80°. Ein solches Gel verkittet den gebrannten Magnesit zu einer steinharten Masse. Härte nach einer Woche 3—4, Druckfestigkeit über 80 kg/qcm. Das Abbinden des Mörtels tritt durch eine chemische Hydratation des gebrannten Magnesits ein. Solche Abbindungsvorgänge zeigen auch andere wasserentziehende Oxyde wie CaO und BaO, ebenso der gebrannte Dolomit, während Oxyde, die sich mit Wasser nicht direkt vereinigen (Al_2O_3 u. a.) keinen hydraulischen Mörtel bilden. In gleicher Weise wie das weiche Magnesiumhydroxyd wirken auf den gepulverten gebrannten Magnesit die weichen Hydrogele anderer Metallhydroxyde wie $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$. Die mit diesen erhaltenen Mörtel sind sehr wasserbeständig und besitzen erhebliche mechanische Eigenschaften. Das aus kolloidem $Al(OH)_3$ erhaltene Bindemittel nennt der Verf. „Magnesiatonerdezement". Nach der Meinung des Verf. ist der bekannte Sorelzement kein bestimmtes Magnesiumoxychlorid, da in der Mischung $MgO + MgCl_2$ das lösliche Salz nur als kolloidbildendes Mittel wirkt, das die Magnesia langsam in Magnesiahydratgel verwandelt. Der erhärtete Mörtel aber enthält freies wasseranziehendes Magnesiumchlorid, was für den Zement von Nachteil ist. D.

*) *Dozent Dr. J. Donau hat bereits in Band I, also vor 36 Jahren, für die Kolloid-Zeitschrift referiert. Die historische Rekapitulation der Mehrzahl kolloidchemischer Arbeiten vor 1906, wie sie in den ersten Bänden der Kolloid-Zeitschrift in mehr als 100 historischen Referaten vorgenommen wurde, ist fast ausschließlich das Werk von Dr. Donau. — Schriftleitung.*

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kaufmann, H. P.-Univ. Münster, **Reinheitsprüfung von Fettsäuren und Untersuchung von Oleinen. Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet, II.** (Z. angew. Chem. 53, 98, 1940.)

Die in der Fettchemie seit langer Zeit zur Entfärbung benützten Adsorptionswirkungen mittels Bleicherden, Aktivkohlen u. a. wurden vom Verfasser zur Erzielung von Adsorptionstrennungen ausgearbeitet. Hierbei werden im Gegensatz zu der bisherigen Arbeitsweise relativ weit größere Mengen von Adsorptionsmittel eingeführt. Auch wird z. T. das Fett in gelöstem Zustand zur Anwendung gebracht. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Adsorptionsmittel nicht wie bisher gleichmäßig in dem Fett verteilt wird, sondern daß es in bestimmter Art, z. B. in Form einer Säule, gelagert ist, so daß sich einzelne Zonen der Adsorption unterscheiden lassen. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten der Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet wird in der vorliegenden Arbeit über Reinheitsprüfung von Fettsäuren und die Analyse von Oleinen berichtet. Da es bei einer erfolgreichen Adsorptionstrennung nicht nur auf die Natur sondern auch auf die Porengröße des Adsorptionsmittels ankommt, werden bei den Untersuchungen verschiedene Sorten von Silikagel (der Firma Herrmann, Köln) angewandt. Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich die gute Verwendbarkeit einzelner Silikagelpräparate zur Reinheitsprüfung von Fettsäuren sowie zur Beurteilung der Qualität von Oleinen. D.

Ardenne, M. v., Forsch.-Inst. Berlin-Lichterfelde, **Die Anwendung des Objektträgervibrators zur Herstellung von Emulsionen.** (Z. angew. Chem. 54, 144, 1941.)

Der Verf. hat in einer früheren Mitteilung (Kolloid-

Z. 93, 158, 1940) den Objektträger-Vibrator als ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß das gleiche Prinzip und das gleiche Gerät sich auch zur Herstellung von Emulsionen vorzüglich eignet. Hierbei gelingen Dispergierungen und Emulgierungen auch in solchen Fällen, wo normales Schütteln und Rühren nicht zum Erfolg führen. Die Einrichtung des Vibrators zur Emulgierung wird eingehend beschrieben, desgleichen die Ergebnisse durch eine größere Anzahl von Abbildungen einfacher, lichtmikroskopischer und elektronenmikroskopischer Aufnahmen erläutert. Weiterhin wird noch eine vergrößerte Ausführung des Vibrators beschrieben, die besonders für Industriezwecke in Betracht kommt. Während mit dem normalen Vibrator Flüssigkeitsmengen von etwas über 1 ccm je Arbeitsgang geschüttelt werden können, beträgt die bei der größeren Ausführung mögliche Flüssigkeitsmenge etwa 100 ccm. Da in dieser Form, wie sich aus der beigegebenen Skizze erkennen läßt, auch ein Zufluß und Abfluß gelingt, kann an Stelle des Chargenbetriebes ein durchlaufender Betrieb eintreten. Das Vibratorprinzip dürfte nicht nur für die kolloidchemische Forschung, sondern z. B. auch auf pharmakologischem, farbenchemischem, photochemischem und nahrungsmittelchemischem Gebiete Interesse begegnen; es wird die Lösung verschiedener Fragen gestatten, an die bisher nur mit dem relativ großen Aufwand der Ultraschallaparaturen herangegangen werden konnte. D.

Matthes, A.-I. G. Farb. Wolfen, **Zur viskosimetrischen Charakterisierung der Teilchengröße von Hochpolymeren.** (Z. angew. Chem. **54**, 517, 1941.)

Die viskosimetrische Beurteilung der Teilchengröße von hochpolymeren Substanzen spielt in der Industrie eine bedeutsame Rolle. Sie ist in Form der gewöhnlichen Viskositätskontrolle sogar älter als die Bestimmung der Teilchengröße, die sich im Laufe der letzten Jahrzehnte entwickelt hat. In der vorliegenden Arbeit werden behandelt: 1. Der Staudingersche Limeswert. 2. Die „intrinsic viscosity". 3. Die Grundviskosität. 4. Die Ermittlung der Grundviskosität mit Hilfe von Viskositätskonzentrationsformeln.

In der Mitteilung werden der bekannte Limeswert losgelöst von dem speziellen Gedankenkreis der Staudingerschule und durch eine begriffliche Analyse alle möglichen Ausdrucksweisen für diese Größe hergeleitet. Der von der Hessschen Schule gebrauchte Begriff (η) sowie die in der amerikanischen Industrie benutzte intrinsic viscosity zeigen sich dabei als identisch mit dem Limeswert der Staudingerschen Schule. Stets handelt es sich um den Richtungstangens der Kurve der relativen Viskosität bei der Konzentration $C = O$.

Zur Förderung einer unmittelbaren praktischen Verwendung dieser Größe in der Technik wird die Bezeichnung „Grundviskosität" vorgeschlagen. Am besten ist es, für die Ermittlung der Grundviskosität eine der bekannten und im speziellen Fall geltenden Viskositätskonzentrationsformeln zu benützen. Da eine Bindung an bestimmte niedrige Konzentrationsgebiete in diesem Falle aufgehoben wird, können sogar technische Viskositätsdaten zur Ermittlung der Grundviskosität dienen. D.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Petrascheck, W.-Leoben, **Versteinerte Kohlen.** (Berg- u. hüttenm. Msch. **89**, 148, 1942.)

Fälle von Ausfüllungen feinster Risse in verschiedenen Kohlearten mit Kieselsäure oder Dolomit. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Bablik, H., und R. Scheu-Wien, **Zur Haftfestigkeit von Zinküberzügen.** (Z. Metallk. **33**, 337, 1941.)

Untersuchungen über die Zusammengehörigkeit der technisch so wichtigen Biegefestigkeit mit der Haftfestigkeit des Zn, z. B. auf dem Eisen, und den Einfluß der Zwischenschichten aus Legierungen. Abspringen erfolgt gewöhnlich in den Grenzschichten zwischen zwei Phasen. Die Abhandlung wird mit den Fragen geschlossen, „ob gute Biegefähigkeit vielleicht ganz gegenteilig zu dem, was man annehmen würde, wenn niedere Haftfestigkeit am Eisenuntergrund gebunden ist", und ferner, „ob einander verwandtere Phasen stärker aneinander gebunden sind als einander fremdere". R. E. Lg.

Reschke, L., und H. Neunzig-Lautawerk, **Untersuchungen über die inhibitorische Wirkung von Kalium-Permanganat und Kalium-Chromat beim Angriff des Aluminiums durch Natronlauge.** (Aluminium **1941**, Nr. 7.)

Bestätigung einer Angabe von Collari (1940), daß Vorbehandlung des Al-Blechs mit verdünntem $KMnO_4$ den Angriff durch NaOH vermindern oder aufheben kann. Diese Wirkung ist meist besser als die bekannte des Na_2CrO_4. Es wird hier gezeigt, daß die Größe der Schutzwirkung davon abhängig ist, ob die Schutzschicht geschlossen und widerstandsfähig gegen Abreibung ist. R. E. Lg.

Fast, J. D.-Eindhoven, **Diffusion von Gasen durch Metalle.** (Chem. Weekbl. **38**, 2 u. 19, 1941.)

Die geometrischen Vorstellungen vom Eindringen in das Gebilde aus Metallatomen, deren Zwischenräume mit einer Elektronenwolke ausgefüllt sind, genügt allein nicht. Man muß eine gewisse chemische Affinität des Gases zum Metall annehmen. Deshalb dringt N nicht in Ag, wohl aber in Cr ein. Und O diffundiert in Ag und Cu, welche O zu lösen vermögen. Die in allen Metallen unlöslichen Edelgase diffundieren nicht durch sie. Außerdem ist die Wärmebewegung sowohl des Gases wie die des Metallgitters in Rechnung zu setzen. Dem Gas ist das Eindringen erleichtert, wenn seine Atome klein und leicht deformierbar sind.

In anderen Fällen nimmt das fremde Atom B Plätze ein, die im Metall A durch Atome A besetzt gewesen waren. Besonders findet man das beim Lösen von Metallen in Metallen. Das wird erleichtert durch die atomaren Baufehler der Kristalle (K. Wagner und W. Schottky, 1930). In polykristallinen Metallen kann eine Diffusion entlang der Grenzen erfolgen (Thorium in Wolfram). H wandert aber im Fe durch das Gitter. Denn die Wanderung im Einkristall ist ebenso rasch wie die im Polykristallinen.

Gase kommen in den Metallen nicht als Moleküle, sondern als Atome vor. Und letztere sind oft elek-

trisch geladen, also ionisiert. So wandert H im Pl zur Kathode, N im Eisen zur Anode. Wegen seiner Kleinheit wandert ionisiertes H in Metallen schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch. Um ins Metall aufgenommen zu werden, müssen die Gasmoleküle erst in Atome oder Ionen verwandelt werden. Beim Austritt ist das Umgekehrte zu erwarten. Bei tiefer Temperatur findet nur Adsorption des Gases durch die schwachen van der Waals'schen Kräfte statt. Bei höherer Temperatur kommt die chemische Adsorption hinzu, welche die Dissoziation des Gases einleitet. Die Geschwindigkeit des Durchtritts eines Gases durch ein Metall ist in den verschiedenen Fällen in verschiedenem Grad abhängig von den Vorgängen beim Eintritt und Austritt und von der eigentlichen Diffusion im Innern. R. E. Lg.

Müller, F.-Dresden, **Grundlagen und Probleme der elektrolytischen Metallabscheidung in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen mit Hilfe von galvanotechnischen Verfahren.** (Angew. Chem. **54**, 97, 1941.)

Bei der Deutung der kathodischen Metallabscheidung schwankt man noch zwischen zwei Möglichkeiten: Nach der einen werden die Kationen in der der Kathode unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschicht (dem Kathodenfilm) durch Zufuhr von Elektronen in „freie Atome" übergeführt. Der Übergang der entladenen Ionen in das Gitter ist dann eine Kristallisation. Im Gegensatz zu dieser von Kohlschütter vertretenen Ansicht geht die von Volmer vertretene von der Ansicht aus, daß sich die Kationen als solche in die Helmholtz'sche Doppelschicht einlagern und nun kapazitiv die aufgewandte Elektrizitätsmenge binden. Dabei werden die hydratisierten Ionen zunächst in einer Adsorptionsschicht angelagert, dann folgt nach hinreichendem Anstieg der Polarisation die Dehydratation und die Einlagerung ins Gitter.

Es sind weitere Aufklärungen nötig über den Bau der Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Flüssigkeit, über die Beeinflussung ihrer Dicke durch Änderungen der Viskosität, Dichte, Diffusion, Konvektion, Temperatur usw. Auch die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode ist noch nicht genügend erforscht. Das ist nur der kolloidchemische Teil der von F. Müller angeführten Kenntnislücken.

R. E. Lg.

Snoek, J. L., **Über die Entkohlung von Stahl und verwandte Fragen.** (Physica **8**, 734, 1941.)

Die außerordentlich hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im α-Eisen ist die Ursache für die Entstehung der ferritischen Randschichten bei der Entkohlung von Stahl. Das hängt zusammen mit der geringen Affinität des C zu α-Eisen und der geringen Löslichkeit. Stickstoff verhält sich ähnlich.

R. E. Lg.

Kohlhaas, R.-Dahlem, **Veränderungen des Feinbaus der Oberfläche durch den Verschleißvorgang.** (Reibung und Verschleiß, VDI.-Tagung **1938**, 35.)

Die Beilby-Theorie war von G. J. Finch (1938) weiter ausgearbeitet worden: Beim Reiben der Metalle aufeinander wandeln sich zunächst die erhöhten Stellen in den glasigen Zustand um, dann die ganzen Gleitflächen. Zur Verminderung des Verschleißes ist es günstig, daß die glasige Schicht härter ist. Es ist aber seltsam, daß die amorphe Schicht sich bei dem großen Kristallisationsvermögen so lange erhalten soll. L. H. Germer (1933) und E. Plessing (1938) vermuten, daß die bloße Glättung der Oberfläche genügend ist, um das Elektronenbild zu erklären.

S. Dobinski (1938) überträgt das Prinzip von Gibbs auf feste Metalle: Die beim Schleifen oder Polieren entstehende Temperatur macht die Atome mit geringerer Oberflächenspannung hinreichend beweglich, um sie in die Oberfläche wandern zu lassen. Ein 0,01 Proz. S enthaltendes Cu zeigt nach Politur unter Luftabschluß eine oberflächliche CuS-Schicht, ähnlich wie es Erhitzen auf 800° C schafft. Bei poliertem Messing wandert Zn nach außen. Stimmen diese Angaben, so muß sich ein erheblicher Einfluß der Oberflächenbearbeitung auf Korrosion, Verschleiß und Schmierung ergeben.

W. Boas (1932) fand bei Röntgenaufnahmen nach dem Rückstrahlverfahren auf polierten Metallkristallen eine feinkristalline Oberflächenschicht und darunter eine etwas dickere verformte Zwischenschicht, die zum Grundmetall überleitet. — Kohlhaas erklärt die durch die Reibung herbeigeführten Oberflächenveränderungen als noch nicht genügend geklärt. Bei ihrer großen Bedeutung ist das aber notwendig. R. E. Lg.

Du Mond, J., und J. P. Youtz, **Ein Röntgen-Verfahren zur Bestimmung des Diffusionsgrades im festen Zustand.** (J. appl. Physics **11**, 357, 1940.)

Auf eine Glasplatte wird im Vakuum gleichzeitig Kupfer und Gold aufgedampft. Das Molybdängefäß, welches das geschmolzene Gold enthielt, wurde in bestimmten Zeitabständen abgekühlt, so daß nur Kupfer auf die Platte kam. Die Gesamtschicht erreichte 1 μ Dicke. Darin waren 100 goldfreie Lagen, so daß Schichten von etwa 10 mμ Abstand vorlagen. Diese wurden röntgenographisch im frischen und gealterten Zustand untersucht. Die festzustellende Änderung des Röntgenbildes gab Aufschluß über den Diffusionsausgleich des Cu und Au. R. E. Lg.

van Liempt, J. A. M.-Eindhoven, **Eine einfache Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstante von Metallen.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 634, 1941.)

Ein dünner Draht des einen Metalls wird metallkeramisch in die feinkörnige Masse des zweiten unedleren Metalls in Stabform gepreßt, das ganze in Stücke zersägt, jedes Stück während verschiedener Zeiten bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und dann in eine Flüssigkeit gebracht, in der sich das Grundmetall rasch auflöst. Je nach dem Fortschritt der Diffusion wird die Legierung entsprechend der Resistenzgrenze von Tammann aufgelöst.

R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Eitel, W.-Berlin-Dahlem, KWI, **Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente.** (Z. angew. Chem. **54**, 185, 1941.)

Der Aufsatz entstammt einem Vortrag des Verf. vor der Mährischen Bezirksgruppe des Vereines Deutscher Chemiker in Brünn. Er behandelt insbesondere die mineralogische Konstitution des Portlandzementklinkers, ferner die Schmelzgleichgewichte der grundlegenden Systeme, die Flußmittelwirkung des Kalziumfluorids, Kristallstruktur und hydraulisches Verhalten der Klinkermineralien, die Erforschung der grundlegenden Hydratationserscheinungen beim Abbinden sowie neue Wege zur Erkenntnis der Adsorptions- und Rekristallisationsvorgänge. Die Ausführungen werden durch zahreiche Abbildungen veranschau-

licht. Zusammenfassend erkennt man, wie sehr durch die großen Fortschritte der physikalisch-chemischen und mineralogischen Methoden, zu denen neben der Röntgenstrukturforschung noch die Elektronenmikroskopie getreten ist, angeregt und geleitet worden ist. D.

Meeker, R. C., **Über die Eigenschaften durch das Trockenmischverfahren hergestellter Geschirrmassen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 37, 1941.)

Wie beim Elektroporzellan gelingt die Anwendung mittels Luft aufbereiteter Tone in Verbindung mit einem Trockenmischer und einem Tonschneider mit Entlüftungsvorrichtung auch bei der Herstellung plastischer Massen für die Geschirrerzeugung. R. E. Lg.

Dietzel, A.-Dahlem, **Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **75**, 82, 1942.)

Eine Anzahl eigener und fremder Beispiele, welche zeigen sollen, daß die Oberflächenspannung hier wirklich im Spiele ist: Al_2O_3 disponiert zu Schlierenglas, weil es die Oberflächenspannung in die Höhe setzt. SiO_2 tut dieses nicht, so daß man zuweilen Schamotte besser durch Quarzgut ersetzt (Jebsen-Marwedel). — Vor Auftrag des Grundemails soll das Eisen eine Oxydhaut besitzen, weil diese sich besser benetzt. (R. D. Cooke). — Bor wirkt in den Emails nicht durch Herabsetzung der Viskosität, sondern weil es infolge Herabsetzung der Oberflächenspannung die Benetzbarkeit erleichtert. An Stellen, wo Gasblasen ausgetreten waren und eine Lücke gemacht hatten, fließt diese wieder zu. — TiO_2 ist an sich in borfreiem Email zwar besser löslich als in borhaltigem, trotzdem bedingt es im ersteren eine höhere Trübung, weil das TiO_2 weniger gut benetzt wird und deshalb länger ungelöst bleibt. — Eine Oberflächenspannungsangelegenheit ist es, wenn die geringen Boraxmengen durch ihre benetzende Wirkung das Einschmelzen des Glases erleichtern. Das ist beim Suchen nach einem Ersatz zu berücksichtigen. — Wegen ihres besseren Benetzungsvermögens lassen sich Bleigläser leichter an Metall anschmelzen. — Die Benetzbarkeit spielt eine Rolle beim Angriff der feuerfesten Steine durch den Glasfluß.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannungen kann das Meßverfahren ersetzt werden durch Berechnung. Die Annahme von E. W. Tillotson (1911), daß sich die Oberflächenspannung eines Glases additiv zusammensetzt aus den Teilbeträgen der einzelnen Oxyde, hat sich bestätigt. Dafür wird eine Anleitung mit Tabellen gegeben. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Hoyer, F., **Dachpappe.** (Papierfabrikant **38**, 161, 1940.)

Tränkung von Rohpappen mit Steinkohlenteererzeugnissen, aus denen die leicht flüchtigen Bestandteile restlos beseitigt sind. Damit dürfen bis zu 25 Proz. Bitumen auf asphaltischer Basis verschmolzen sein. Ohne Entfernung des Flüchtigen würden die Pappen auf dem Dach zu viel an Gewicht verlieren. Außerdem bestände die Gefahr des Blasig- und Porigwerdens der Überzugmasse. Oft wird die Oberfläche mit Sand oder Talkum bestreut. R. E. Lg.

Hoffmann, H., **Das Trockenspinnen von Viskose.** (Papierfabrikant **39**, 14, 1941.)

Es wird mit einer kleineren Apparatur der Beweis erbracht, daß das Trockenspinnen nicht nur bei Verwendung organischer Lösemittel (z. B. ursprünglich beim Kollodium) möglich ist. Wegen des hohen Siedepunktes der wässerigen Spinnmasse ist natürlich eine hohe Trockentemperatur notwendig. R. E. Lg.

Sohn, A. W., und F. Reiff-Johannesmühle, **Natriumchlorit als Aufschlußmittel.** (Papierfabrikant **40**, 1, 1942.)

Bei diesem Aufschluß von Kiefern-, Fichten- und Buchenholz wird ein so hoher Polymerisationsgrad der Zellulose erhalten, daß ein Teil im Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich ist. Nachbehandlung mit dünner NaOH schafft volle Löslichkeit. Da auch Hemizellulosen erhalten bleiben, ist der Gehalt an α-Zellulose relativ erniedrigt. R. E. Lg.

Malm, M., **Über die Ursache der Schleimbildung in den Papierfabriken.** (Papier-Fabrikant [Literatur] **40**, 14, 1942.)

Im Gegensatz zu anderen Forschern, die in den Pilzen nur Schmarotzer des Schleims gesehen hatten, wird hier einigen Pilzarten, z. B. Phialophora und Nectria die Ursache der Schleimbildung zugeschrieben. Impfung mit Bakterien aus Zelluloseschleim führte zu keiner Schleimbildung aus Zellulose. R. E. Lg.

Cammerer, J. S., und E. Borchers-Tutzing, **Die Beurteilung von Kälteschutzstoffen aus ihrer Struktur.** (Wärme- und Kälte-Techn. **43**, 25, 1941.)

Die Nebeneinanderstellung der 18 Mikroaufnahmen zeigt die Armut an durchlaufenden Poren bei dem auf 400° C erhitzt gewesenen Korkpulver, wodurch die Aufnahme von flüssigem oder dampfförmigem Wasser sehr erschwert wird. Das bei dieser Temperatur ausgetriebene eigene Harz oder die Pechimprägnation hat die Wände der Korkzellen überzogen. Bei den Ersatzmitteln sind die Kapillarverhältnisse meist weniger günstig. Sehr günstige Erfolge hat man mit einigen porösen Kunstharzen gehabt. Jedoch ist hier ein hoher Preis noch störend. R. E. Lg.

Foote, E., **Verfahren zum Messen des zwischen einer Flüssigkeitsoberfläche und einer Faser gebildeten Kontaktwinkels sowie Beziehung der Ergebnisse zu der Bestimmung der Durchmesser der Papierporen für das Quellvermögen der Fasern.** (Paper Trade J. **109**, 40, 1939.)

Mikroprojektionsverfahren zur Messung des Kontaktwinkels, wobei Alkohol dem Wasser vorzuziehen ist. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Carlsohn, H., und E. Eicke-Univ. Leipzig, **Über die Anwendung der Adsorptionstechnik bei der Untersuchung von Teeren und Bitumina.** (Z. angew. Chem. **54**, 520, 1942.)

In der vorliegenden Arbeit wurde auf eine Identifizierung bzw. Analyse der isolierten Substanzen verzichtet. Es sollte lediglich festgestellt werden, ob die Adsorptionsaffinität als wesentlicher Faktor bei der Aufstellung einer Hypothese über die Ursachen der Haftfestigkeit einzusetzen ist. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen. Die Frage nach der Eignung

der Adsorptionstechnik für ein praktisch anwendbares Prüfverfahren kann im Prinzip als gelöst angesehen werden.

Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse sind kurzgefaßt die folgenden:

1. Das Bestehen gewisser Zusammenhänge zwischen Adsorption und Fluoreszenz. 2. Die verwendeten Bleicherden unterscheiden sich deutlich in ihrer Adsorptionsfähigkeit. 3. In stark verdünnten Lösungen kann man auffällige Primäreffekte der Adsorption beobachten. 4. Die isolierten Substanzen haben fast durchweg einen angenehmen blumigen bis herben Geruch. 5. Die nicht oder reversibel adsorbierbaren Substanzen neigen zur Kristallisation und zeigen sehr reine Fluoreszenzfarben. 6. Das kolloide System der Teere ist bedeutend instabiler als das der Bitumina, d. h. analytisch betrachtet, daß die Teere leichter zerlegbar sind als die Bitumina. 7. Die Bestätigung der Anwesenheit unlöslicher Bestandteile im Teer. 8. Der direkte Nachweis des Teers neben Bitumen durch Fluoreszenzanalyse ist undurchführbar. 9. Die Annahme, daß das Haftfestigkeitsproblem ein Adsorptionsproblem ist, wird bestätigt. 10. Die Adsorptionsanalyse stellt das schärfste Ausleseverfahren bei der Prüfung eines Bindemittels dar. 11. Die charakteristischen Unterschiede zwischen Teeren und Bitumina in ihrem Verhalten gegen Bleicherden weisen neue Wege, um die Straßenteere in ihren Eigenschaften den Bitumina anzugleichen und ihnen somit einen größeren Verwendungsbereich zu schaffen. D.

n) Wasser.

Ufer, W.-I. G. Farb. Leverkusen, **Die Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien.** (Angew. Chem. **54**, 496, 1941.)

Als in den letzten Jahren im Dampfturbinenbetrieb beim Übergang auf höheren Druck Störungen durch Ablagerungen von Silikaten auf den Turbinenschaufeln entstanden, war man gezwungen, entweder mit Kondensat zu arbeiten, das man im Umformer gewinnt, oder aber das Wasser zu entkieseln. Dafür schienen Magnesiumoxyd sowie andere Metalloxyde als geeignet, doch reichte der hierdurch erzielte Grad der Entkieselung für einen störungsfreien Betrieb nicht aus. Die besten Resultate erhielt man noch mit Kalziumhydroxyd. Vom Verf. wurde nun erneut geprüft, ob nicht doch die Entkieselung mit Kalk zu besseren Ergebnissen führen könnte. Gleichzeitig wurden auch andere Erdalkaliverbindungen untersucht.

Die Entkieselung von Wasser mit den Hydroxyden der Erdalkalien, besonders des Kalziums, zerfällt in drei Phasen: 1. In der homogenen flüssigen Phase Bildung von schwerlöslichen Kalziumsilikaten, deren Löslichkeit durch gleichionigen Zusatz bekanntlich stark herabgemindert wird. 2. Adsorption an oder Reaktion mit dem festen Hydroxyd und 3. Niederschlagen von feinem oder kolloidgelöstem Silikat der Erdalkalien.

Praktisch kommt nur Kalk in Betracht. Durch genügend große Zusätze erreicht man eine Entkieselung bis auf 0,2 mg SiO_2 pro Liter. Neutralsalze beeinflussen die Entkieselung nicht. Andere Salze der Erdalkalien wirkten nur unvollkommen. D.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Hoek, H., **Über Feinfiltration und Entkeimung schwer filtrierbarer Flüssigkeiten.** (Chem. Technik **15**, 109, 1942.)

Zur Entkeimung bzw. Feinfiltration schwer filtrierbarer Flüssigkeiten wird empfohlen, bei Verwendung von Berkefeld-Filterkerzen Kieselgur als Filterhilfsmittel zuzufügen bzw. vor der Filtration der zu reinigenden Flüssigkeit durch Vorfiltration einer Kieselguraufschwemmung einen Kieselgurbelag auf der Kerze anzubringen. Selbst, wenn an irgendeiner Stelle der Belag selbst nicht ganz lückenlos ist, so ist dies für die Sterilität des Filtrates belanglos, da ja die Kerze selbst steril filtriert. Die wesentliche Verbesserung der Filtrationsgeschwindigkeit wird aber durch eine kleine Lücke nicht verschlechtert. [Genau den gleichen Vorschlag der Verwendung einer Kieselgurschicht auf starrem Bakterienfilter, in diesem Falle Ganzglas-Bakterienfilter, zur Erhöhung der Filtratausbeute und Verbesserung der Filtrierbarkeit dichter Trüben, hat bereits H. Knöll, Erg. Hyg. **1941**, 328, vgl. Referat Kolloid-Z. **97**, 340 (1941) gemacht. Knöll wird jedoch von Hoek nicht genannt. Ref.] R. E. Lg.

Säuberlich, K.-Freiberg i. Sa., **Einleitende Untersuchungen über bei der Trocknung von Braunkohle auftretende Kornveränderungen.** (Braunkohle **39**, Nr. 31 u. 32, 1940.)

Schrumpfung und Zerfall der Knörpel, welche die Herstellung der Briketts stark beeinflussen, lassen sich zunächst nicht gut voneinander trennen. Indem die Schrumpfung zuerst außen viel stärker ist, entstehen Spannungen. Der Einfluß dieser auf den Zerfall ist geringer, als man bisher angenommen hatte. R. E. Lg.

Schochardt, M.-Clausthal, **Die Anfertigung von Braunkohlen-Anschliffen und einige petrographische Ergebnisse, besonders im Hinblick auf die Braunkohlenverwertung.** (Braunkohle **39**, 507 u. 522, 1940.)

Man hat zu unterscheiden die krautige und die Gel-Grundmasse. Erstere wird bei zunehmender Inkohlung immer dunkler, homogener und härter, wobei ihre technische Eignung abnimmt. Die hellbraunen bis tiefschwarzen Gele sind fast stets vollkommen homogen. Durch ihre Neigung zur Rißbildung beeinflussen sie die Verarbeitbarkeit der Braunkohle. Nach ihrer Zustandsform sind zu unterscheiden in Gel übergegangene Hölzer und ausgefällte Gele. R. E. Lg.

Anonym, **Fortschritte auf dem Trocknungsgebiet.** (Farben-Ztg. **45**, 571, 1940.)

Zur Trocknung kolloider Pasten und Schlämme werden die DRP. 531570, 592804, 608899 erwähnt. — Einen neuen Weg beschreitet die Pulsationstrocknung von Kießkalt: Rhythmische Druckschwankungen werden in den Poren des zu trocknenden Gutes hervorgerufen. (DRP. 589439 und 601007.) — Von der Messung der Wasserverteilung in dem zu trocknenden Zellstoff, Leim und Nitrozellulose usw. wird ebenfalls gesprochen. R. E. Lg.

Auerbach, R.-Berlin, **Feinste Zerteilungen und ihre technischen Anwendungen.** (Chem. Fabrik 11, 205, 1938.)

Für die Feinverteilung eines festen Stoffes ist die Kohlenstoff-Feuerung ein Beispiel aus der Großtechnik. Beim Staubmotor bestehen noch Schwierigkeiten wegen des Verschleißes der Zylinder durch den Aschegehalt. Bei der Verwendung von Ruß oder Kohlenstaub in flüssigem Sauerstoff ist die Verbrennungsgeschwindigkeit ganz außerordentlich gesteigert. Bei der „Fließkohle" ist die fein verteilte Kohle im Öl suspendiert. Eine ähnliche Suspension braucht man beim Leuna-Benzin-Verfahren zur Durchführung der ersten Hydrierung.

Während beim Zerkleinern fester Stoffe vorwiegend die elektrischen Kräfte beansprucht werden, treten bei Flüssigkeiten an deren Stelle die Kapillarkräfte. Mehr als bei ersteren tritt beim Emulgieren Chemisches in den Vordergrund, besonders die Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe. — Die Verfahren zur Zerteilung in Flüssigkeiten im Gasraum sind denen beim Emulgieren ähnlich. So stellt z. B. der Vergaser für gemischt verdichtende Verbrennungsmaschinen das Gegenstück zum Injektor bei der Verteilung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten dar.

Hinsichtlich der feinsten Verteilung von Gasen sind noch Verbesserungen der Verfahren zu erwarten. Das Interesse ist daran gewachsen durch die Oxydation von Paraffin und fetten Ölen, die Hydrierung von Ölen und Fetten, Belüftung von Hefe, Abwasser usw. Neu ist die Zufuhr der Gase unter starkem Unterdruck. Die Bläschen verkleinern sich dann entsprechend bei Einstellung des normalen Druckes. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Kullgren, C.-Stockholm, Techn. Hochschule, **Untersuchungen über Nitrozellulose.** (Svensk Kem. Tidskr. **53**, 233, 1941.)

In der mit H_2SO_4 hergestellten Nitrozellulose befindet sich eine Esterschwefelsäure RSO_4H (worin R eine mehr oder weniger nitrierte Zellulose bedeutet). Dadurch wird diese Nitrozellulose zum Kationenaustausch fähig. Diese Fähigkeit verschwindet rasch bei Kochung in Wasser, weil hier eine Zersetzung der Säure stattfindet. Ein anderer Teil des S ist als neutrales Sulfat vorhanden und schafft deshalb keine Kationenaustauschmöglichkeit. [Diese Feststellung ist wichtig im Zusammenhang mit den Beobachtungen von K. Sollner, J. gen. Physiol. **25**, 7 (1941) über Konzentrationspotentiale und anormale Osmose bei Membranen aus gewissen Nitrozellulosen. Ref.] R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Viskosität der Kolloide. Von Dr.-Ing. W. Philippoff. (Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9.) VIII, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und 279 Tabellen. (Dresden nnd Leipzig 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 45.—, geb. RM 47.—.

Eine derjenigen Größen, die Zustandsänderungen kolloider Lösungen bequem zu messen gestattet, ist die Viskosität. Jedoch stößt man auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten, wenn man versucht, die an kolloiden Systemen jeweils gemessenen Viskositätsdaten exakt zu interpretieren und sie mit dem strukturellen Aufbau des Kolloids in Zusammenhang zu bringen. Tatsächlich zeigen die Erfahrungen, die man in dieser Hinsicht an kolloiden Lösungen gemacht hat, daß deren durch Messung der Viskosität verfolgbaren Änderungen mancherlei Ursachen haben können; und allgemein kann man sagen, daß die Viskosität eine komplexe Größe ist, die in erster Linie von Temperatur und Konzentration der Lösungen und weiterhin von der Solvatation sowie Immobilisierung des Lösungsmittels, der Teilchen- bzw. Molekulargröße der gelösten Substanz und der morphologischen Beschaffenheit der gelösten Partikel abhängig ist. Wegen der nicht geringen Kompliziertheit dieser Materie ist die Frage nach den Zusammenhängen, die zwischen der Viskosität eines kolloiden Systems und den einzelnen der eben genannten Faktoren bestehen, ein nicht sonderlich erfreuliches Problem. Dieser Umstand spiegelt sich auch im Schrifttum deutlich wieder, indem in physikalisch-chemischen Lehrbüchern die Viskosität von Lösungen und Festkörpern entweder nur kurz gestreift oder aber mehr oder weniger dilatorisch behandelt wird und umfassendere Monographien über dieses Wissensgebiet jedenfalls in Deutschland so gut wie überhaupt nicht existieren. Nun ist aber nicht zu übersehen, daß die Viskosität eine überaus wichtige Materialkonstante darstellt, ohne deren Kenntnis man häufig nicht auskommt. Darüber hinaus aber sind besonders auf dem modernen Gebiet der Kunststoffe unsere Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Viskosität und Struktur plastischer Massen von grundsätzlicher Bedeutung; denn es sind ja gerade die rheologischen Verhältnisse, die allein schon aus praktischen Gründen erhebliches Interesse bei Kunststoffen beanspruchen müssen.

Es wird daher sicherlich von jedermann begrüßt werden, daß W. Philippoff sich der Mühe unterzogen hat und die Erfahrungen, die auf dem Gebiete der Viskosität bisher gemacht wurden, in einer umfangreichen Monographie zusammengetragen hat; und jeder, der dieses Buch aufmerksam liest, wird feststellen können, daß es nicht nur von erschöpfenden Kenntnissen zeugt, sondern daß es auch überaus anregend wirkt. Die Darstellungsweise ist klar und vor allen Dingen kritisch; das verarbeitete Material ist überaus umfangreich, die Einteilung des Stoffes äußerst übersichtlich.

Das Buch ist in vier Teile gegliedert, von denen der erste — als Einleitung gedacht — die Ziele der Viskositätsforschung behandelt und zur Orientierung einen historischen Überblick bringt. Im zweiten Teil werden die Grundlagen der Viskosimetrie entwickelt. Es werden die mathematischen Theorien der Viskosität abgeleitet (Kapitel I) und die Strömungsformen sowie deren Gesetzmäßigkeiten beschrieben (Kapitel II); eine Aufzählung und kritische Würdigung der zur Messung von Viskositäten geeigneten Versuchsanordnungen (Kapitel III) leitet zu Erörterungen über die experimentelle Untersuchung von Strömungsformen über (Kapitel IV). Darauf werden die allgemeinen Eigenschaften der Fließkurven behandelt (Kapitel V); der zweite Teil schließt mit der Schilderung von Modellversuchen (Kapitel VI). Der dritte Teil handelt von der Viskosität kolloider Systeme selber und wird mit den so wichtigen Zusammenhängen zwischen Viskosität und Konzentration sowie Temperatur (Kapitel VIII und IX) eröffnet. Darauf folgt die Schilderung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Viskosität (Kapitel X). Die nun folgenden Abschnitte bringen Einflüsse gewissermaßen „zweiter Ordnung" auf die Viskosität, nämlich die bei der Alterung kolloider Lösungen zu beobachtenden Erscheinungen

(Kapitel XI), die Wirkung von Zusätzen auf die Viskosität (Kapitel XII), den Einfluß mechanischer Vorbehandlungen auf die Viskosität (Kapitel XIII), die Wirkung von Strahlen auf die Viskosität (Kapitel XIV), Zusammenhänge zwischen Polydispersität und Viskosität (Kapitel XV) und Beziehungen zwischen Viskosität und Teilchengröße sowie Molgewicht der gelösten Stoffe (Kapitel XVI). Besonders bei der Durchsicht des lezten Kapitels kommt die außerordentliche Beherrschung des Stoffes durch den Verf. zum Ausdruck. Der dritte Teil wird mit der Beschreibung von Zusammenhängen zwischen Viskosität und technischen Eigenschaften gelöster Verbindungen abgeschlossen (Kapitel XVII). Mit einem vierten Teil, in dem Erscheinungen behandelt werden, die mit der Viskosität in ursächlichem Zusammenhang stehen, schließt das Buch. Strömungsdoppelbrechung (Kapitel XVIII), Elastizität und Relaxation (Kapitel XIX) und Thixotropie (Kapitel XX) werden eingehend besprochen. Das Buch muß als eine sehr gründliche Arbeit betrachtet werden. Wegen der großen Fülle an Literatur, die verarbeitet worden ist, kann es als Nachschlagewerk zur Orientierung auf diesem Gebiete dienen und wegen der sauberen Ableitung und Entwicklung der Grundlagen sowie sachlichen Schilderung der experimentellen Ergebnisse kann es auch als eine vorzügliche Einführung in die Viskositätslehre empfohlen werden. Da es überdies eine sorgfältige Auswahl von Einzelversuchsergebnissen in Form von graphischen Darstellungen und Tabellen bringt, muß es wohl als eine erschöpfende Darstellung der Viskosität der Kolloide betrachtet werden, eine Feststellung, die auch dadurch kaum geschmälert werden kann, daß der Verf. die Literatur vollständig nur bis zum Jahre 1939 berücksichtigen konnte.

Der Verlag hat für eine vorzügliche Ausstattung des Buches Sorge getragen. Druck und Wiedergabe von Figuren und Formeln sind vorzüglich.

W. Scheele (Celle).

Die Physik und das Geheimnis des organischen Lebens. Von Pascual Jordan. (Die Wissenschaft Bd. 95, herausg. von Wilh. Westphal). 8°. 15, 183 S. (Braunschweig 1941, Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 7.—.

Diese Schrift ist bemerkenswert für einen Vorgang, der sich heute im Lager der Naturwissenschaften vollzieht: im Suchen nach der großen inneren Einheit der Natur schließen sich die Armeen zusammen. Innerhalb der anorganischen Wissenschaften haben sich Physik und Chemie schon längst verbunden, in der Biologie streben die beiden Richtungen, die analytische, die zur Zeit von den Genetikern am schärfsten vertreten wird, und die morphologische, in welcher die Botaniker vorangehen, einem Verstehen zu. Und jetzt suchen auch die beiden Hauptheere den Kontakt. „Wir erleben heute die vielversprechenden Anfänge einer Verknüpfung von Physik und Biologie." Dafür tritt Jordan schon seit Jahren ein; dies zeigt die Zusammensetzung des Buches aus verschiedenen Aufsätzen, wodurch sich Wiederholungen und ein etwas unebenmäsiger Aufbau ergeben. Es bedarf hier nicht der Besprechung der die heutige Physik darstellenden Teile (wobei der Verf. übrigens S. 169 mit Recht sich gegen das übertreibende Gerede von einer „Krise" in der Physik wendet). Wichtiger ist, wie er die Brücke zur Biologie sucht. Er wendet die heutigen physikalischen Ergebnisse — der statistischen Wahrscheinlichkeit, des grundsätzlichen Unterschieds von Makro- und Mikrophysik, und der Quantentheorie — auf die organische Welt an und erstrebt eine „Quantenbiologie". Biologische Vorgänge wie die Tötung eines Bazillus erfolgen nicht durch Akkumulation kleiner Schäden, sondern durch ein einziges Lichtquant, einen einzigen Treffer, so daß auch im mikrobiologischen Geschehen Zufall und Freiheit ebenso herrschen wie im atomaren Geschehen. Aber die statistische Vermehrung der Fälle erhebt dann den Vorgang ebenso wie in der Physik in das makrophysikalische, bzw. makrobiologische Gebiet. Von da aus werden die Genmutationen, also die biologischen Sprungereignisse (ein Gen wird als ein Molekül genommen), die autokatalytischen Eiweißvermehrungen verstanden, und selbst die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation findet als „Zustandsverschwommenheit" auch in der lebenden Struktur ihren Platz. Manches wird noch strittig bleiben, aber die Grundgedanken sind jedenfalls der Beachtung wert. In einem letzten interessanten Abschnitt wird ausgeführt, daß die Erweiterung und Umwandlung der Vorstellungen sich als ein bedeutungsvoller Faktor für das gesamte geistige Leben erweisen wird. A. Neuberg (Dresden).

Notizen.

Aufruf.

Die **Deutsche Akademie der Naturforscher in Halle** hat ein Archiv geschaffen, in dem die Veröffentlichungen ihrer Mitglieder und auch anderer Forscher verwahrt werden. Diese Sammlung gibt einerseits einen eindrucksvollen Einblick in die Forschertätigkeit der einzelnen Forscher, andererseits ermöglicht sie Interessenten, sich auf den in Frage kommenden Gebieten rasch zu unterrichten.

Bei Gelegenheit der Förderung der Ausgestaltung des Archivs hat sich in besonders schmerzlicher Weise ergeben, daß beim Tode von Forschern häufig wertvollster Nachlaß in Verlust gerät. Erben haben nicht selten keine Möglichkeit, hinterlassene Aufzeichnungen usw. in ihrem Werte zu beurteilen, oder es fehlt auch an einer Möglichkeit der Unterbringung, und so gehen solche Erinnerungsstücke von Hand zu Hand. Selbst wenn ein solcher Nachlaß sorgsam aufbewahrt wird, bleibt er von geringem Wert, weil Fachgelehrten nicht bekannt ist, wo er sich befindet und was er enthält.

Die Deutsche Akademie der Naturforscher will derartigen Nachlaß sammeln. Ihre Arbeit kann nach zwei Richtungen unterstützt werden: Einmal durch Überlassung von Nachlaß und dann, wenn dieser nicht zur Verfügung gestellt werden kann, durch Einsendungen eines Verzeichnisses der einzelnen Anteile desselben.

Alle Zusendungen sind zu richten an den Präsidenten der Deutschen Akademie der Naturforscher, Geh.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden, Halle a. d. S., Friedrichstraße 50a.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.